

**SURFACE TREATMENT COMPOSITION OF METAL**

Patent Number: JP54001335  
Publication date: 1979-01-08  
Inventor(s): MIYOSAWA YOSHIAKI  
Applicant(s):: KANSAI PAINT CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP54001335  
Application Number: JP19770067052 19770607  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D1/00 ; C04B19/02 ; C09D5/08  
EC Classification:  
Equivalents: JP1391722C, JP61057349B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** A water-dispersible composition for surface treatment of metals capable of forming transparent films having abrasion resistance and flame retardancy without requiring rinsing after coating, consisting mainly of silica and an organic polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

Translation

BEST AVAILABLE COPY

A-4: Japanese Publication for Opposition  
No. 61-57349

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54001335 A**

(43) Date of publication of application: 08.01.79

(51) Int. Cl  
C09D 1/00  
C04B 19/02  
C09D 5/08

(21) Application number: 52067052

(71) Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

(22) Date of filing: 07.06.77

(72) Inventor: MIYOSAWA YOSHIKI

(54) SURFACE TREATMENT COMPOSITION OF  
METAL

having abrasion resistance and flame retardancy without  
requiring rinsing after coating, consisting mainly of silica  
and an organic polymer.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

PURPOSE: A water-dispersible composition for surface  
treatment of metals capable of forming transparent films

A-4: Japanese Publication for Opposition  
No. 61-57349 ✓

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 54001335 A

(43) Date of publication of application: 08.01.79

(51) Int. Cl.

C09D 1/00  
C04B 19/02  
C09D 5/08

(21) Application number: 52067052

(71) Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

(22) Date of filing: 07.08.77

(72) Inventor: MIYOSAWA YOSHIKI

(54) SURFACE TREATMENT COMPOSITION OF METAL

(57) Abstract

PURPOSE: A water-dispersible composition for surface treatment of metals capable of forming transparent films

having abrasion resistance and flame retardancy without requiring rinsing after coating, consisting mainly of silica and an organic polymer.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&amp;Japlo

⑬日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭54—1335

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和54年(1979)1月8日

C 09 D 1/00

24(3) B 1

2102-4J

C 04 B 19/02

12 A 5

6859-4I

C 09 D 5/08

24(3) C 1

2102-4J

22(3) C 3

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭金属表面处理組成物

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

⑰特 願 昭52—67052

⑱出 願 昭52(1977)6月7日

⑰出 願 人 関西ペイント株式会社

⑲発 明 者 三代沢良明

尼崎市神崎365番地

### 明 細 書

#### 1 発明の名称

金属表面处理組成物

#### 2 特許請求の範囲

1. (i)水分散性シリカ、(ii)水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂および付シまたはトリアルコキシ(あるいはアルコシアルコキシ)シラン化合物からなる無機-有機複合体において、(i)と(ii)との配合割合が固形分の重量百分比で5:45ないし45:5であり、(i)の添加率が(i)と(ii)の混合物の固形分に対して、0.5~1.5重量%であることを特徴とする無機-有機複合体の金属表面处理組成物。

2. 水分散性シリカの粒子径が $7 \sim 100 \mu\text{m}$ で、 $\text{pH}$ が8~4又は4.5~1.0である特許請求の範囲第1項記載の金属表面处理組成物。

3. 水溶性もしくは水分散性の有機重合体の樹脂が20~200の範囲であるアクリル共重合体樹脂、アルキド樹脂、エポキシエステル樹脂よりなる特許請求の範囲第1項記載の金属表面处理組

成物。

#### 3 発明の詳細な説明

本発明はシリカ(二酸化けい素または無水けい酸)と有機重合体樹脂を主成分とするシリカ複合体の金属表面处理組成物に関する。さらに詳しくは高硬度、耐摩耗性、難燃性の透明性被覆を形成し、塗布型で処理後の水洗を必要としない水分散性のシリカ複合体の金属表面处理組成物に関する。

従来、金属の耐食性と塗装下地性を付与する目的で、クロム酸塩およびリン酸塩処理が一般におこなわれている。しかしながら、近時、クロムによる毒性公害が社会問題として取りあげられるにいたり、クロム酸塩を利用する表面処理法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散、水洗排水処理設備などに多大な設備費用を要すること、さらには、化成処理皮膜からのクロム酸の溶出による公害発生源としての危険性がともなうなどの問題がある。また、リン酸塩処理法では、一般にリン酸亜鉛系、リン酸鉄系の皮膜が利用されているが、耐食性を付与する目的で通常クロム酸リンス

によってリン酸塩系皮膜の封孔処理をおこなうためクロム公害を避けることができない。さらに、リン酸塩処理剤に添加される反応促進剤、金属イオンなどの排水処理および金属溶出による多量に発生するスラッジ処理の問題、処理工程の省力化の限界などの問題がある。

本発明者は、上記の欠点を改良し、無公害表面処理方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、水分散性シリカと有機重合体を特定条件下で反応して得られる無機-有機複合体を金属またはリン酸処理材に塗布して乾燥した皮膜が、従来のクロム酸塩皮膜およびクロム酸後処理リン酸亜鉛皮膜と同等ないしはそれ以上の耐食性と塗装下地性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明者の研究によると、上記に記載の金属に対する耐食性は、シリカを必須成分とし、これに分子内にヒドロキシル基を含有する水溶性ないしは水分散性高分子、あるいは有機溶剤系高分子（たとえばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、デンプン、ポリエステル樹脂、

記B成分を混合し、10℃以上沸点以下の温度で反応させることによって得られる。

本発明に係るシリカと有機共重合体樹脂との複合体（以下「シリカ複合体」と略称する）に用いられる水分散性シリカは、いわゆるコロイダルシリカであって、粒子径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、とくに $10 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲のものが好ましく、通常水性分散液として供給されているものをそのまま使用することができる。

上記範囲の粒子径のコロイダルシリカは、水性分散液の状態であって酸性側、塩基性側のいずれであっても用いることができ、対象とする水溶性もしくは水分散性の有機共重合体樹脂の安定領域に応じて適宜選択することができる。すなわち、酸性側のコロイダルシリカとしては、たとえば商品名スノーテックス-0またはスノーテックス0L（日産化学工業株式会社）で市販されている非安定化シリカ（ $\text{pH} 2 \sim 4$ ）が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては微量のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加

特開54-1335(2)

アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル共重合体樹脂などが反応している組合せの無機-有機複合体であれば、いずれも耐食性を有するが、本発明にて記載したジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物を用いた複合系は、特にその耐食性がすぐれていることが見出された。

すなわち、本発明は(i)水分散性シリカ、(ii)水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂および(iii)ジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなる無機-有機複合体において、(i)と(ii)との配合割合が固形分の重量百分比で $5 : 95$ ないし $95 : 5$ であり、(iii)の添加率が(i)と(ii)の混合物の固形分に対して、 $0.5 \sim 1.5$ 重量部であることを特徴とする無機-有機複合体の金属表面処理組成物に係わるものである。

本発明に用いる無機-有機複合体は、水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性の有機共重合体樹脂およびジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなり、上

によって安定化したシリカ（ $\text{pH} 8.4 \sim 10$ ）があり、商品名スノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN（以上は日産化学工業株式会社）などをあげることができる。

シリカ複合体を形成させる有機重合体のうちアクリル共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法によって合成される水溶性もしくは水分散性アクリル共重合体であって、該アクリル共重合体を構成する単量体中には必須成分としてヒドロキシル基を有する単量体およびカルボキシル基を有する単量体を、単量体配合の時点でそれぞれ少くとも2%含有することが必要であり、好ましくは、それぞれ8～50%の含有率が選ばれる。これらの官能性単量体は該アクリル共重合体を水溶化ないしは水分散化する目的ばかりでなく、コロイダルシリカおよび後述するシラン化合物との反応基として重要である。かかる反応基を分子内に有する不飽和エチレン性単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ

エチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-8-クロロプロピルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等があげられる。

上記の必須単量体に対して、さらに樹脂の硬さ、たわみ性、架橋性等を付与する目的で共重合性の不飽和エチレン性単量体を適宜配合することができる。かかる単量体としては、たとえば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、α-メチルスチレン、ジメチルスチレン、ジビニルトルエン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルア

クリレート、ラウリルアクリレートの如きアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ローブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、3-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、グリシジルメタクリレートの如きメタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル等があげられる。これらの不飽和エチレン性単量体は共重合体の必要とする性質に応じて適宜配合し、通常の合成方法で重合させることができる。

また同様の目的で用いられるアルキド樹脂は通常の合成方法によって得られる一般に公知のものが使用できる。たとえば油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール樹脂変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、エポキシ樹脂変性アルキド樹脂、シリコン樹脂変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂）である。また、エポキシエステル樹脂は、脂肪酸類、カルボン酸類によって変性した一般に公知のものであって、

酸類のカルボキシル基とエポキシ樹脂中のグリシジル基および第二級水酸基とのエステル化反応によって合成することができる。

これらの有機共重合体樹脂を水溶性ないしは水分散性にするためには、樹脂の酸価が20~400であり、好ましくは45~150の範囲のものが選ばれる。酸価が20以下だと水溶性ないし水分散化が困難であり、また200を越えると塗膜の乾燥性および耐水性が十分でなく実用的ではない。

通常の方法により合成した有機共重合体樹脂をコロイダルシリカと複合化させるためには、水溶性ないしは水分散化することが必要であり、かかる目的に適合する添加剤としてはアミン化合物が好適であり、たとえば、モノエチルアミン、ジエチルアミンなどの脂肪族アミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、ピリジン、ピペリジンなどの環状アミン類などがあげられる。

本発明の組成物の第三成分としてのジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）

シラン化合物（以下、「シラン化合物」と略称する）は、上述したシリカと有機共重合体樹脂との複合化に対する触媒として機能するとともに両者の架橋剤および金属索地と複合皮膜との架橋剤として重要な役割を果たす。かかる作用効果を發揮させるため、シラン化合物はコロイダルシリカの水溶性分散液が酸性であるか塩基性であるかに応じて、下記に例示したものの中から適宜選択される。かかるシラン化合物としては、たとえば、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメトキシエトキシシラン、ジ（γ-グリシドプロピル）ジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリスーメトキシエトキシシラン、γ-グリシドプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（8,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-γ-アミノエチル-γ-プロピルメチルジメトキシシラン、N-γ-アミノエチル-γ-プロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどをあげること

ができる。

本発明の組成物における水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性の有機重合体の配合割合は、固形分の重量百分比で5:95ないしは、95:5、塗装板を加工するような場合には80:80ないしは50:50の範囲が好ましく、塗装板が後加工されない場合には50:50ないし95:5の範囲が好ましい。

第三成分であるシラン化合物の使用割合は、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂の両成分の固形分重量合計に対して通常0.5~1.5%、好ましくは1~10%であって、0.5%未満では添加による反応促進効果および架橋効果が明瞭でなく、また1.5%をこえて添加しても、これらの効果をさらにいじめるしくすることを期待できない。

本発明に係るシリカ複合体組成物を製造するには、まず、シリカと有機重合体樹脂両者の水性分散液もしくは水溶液を混合分散したのち、十分に攪拌しながらシラン化合物を混合する。

加熱した場合には、粘度の上昇が認められず、さらには透明性被膜が得られない。一方、本発明のごとくシラン化合物を混合した系においては、加熱時間とともに系の粘度に上昇が認められるところから、おそらく、シラン化合物の触媒的作用によって、シリカ粒子表面に存在するシラノール性-OH基と有機重合体樹脂のアルコール性-OH基との間に脱水縮合反応が起り、 $\text{>Si-O-C<}$ の形の共有結合を生成するであろうと推測され、また、有機重合体樹脂のカルボキシル基とシリカ粒子表面のシラノール性-OH基との反応により $\text{>Si-O-C(=O)-C<}$ 結合を形成する可能性も考えら

れる。さらに、シラン化合物自体のエステル部位の加水分解によって生成したシラノール性-OH基とシリカとの反応、およびシラン化合物中の有機基と有機重合体との相互作用によるシラン化合物の架橋剤的役割による反応系も当然予測することができる。

シリカと有機重合体との間の結合の生成を示す

特開昭54-1335(4)

通常これらの成分の割合は、混合液中における全固形分が10~60%を占めるように調節し、反応の進行を容易にする。かかる方法にしたがって調整した混合液は常温下、好ましくは10℃以上で熟成することによってシリカ複合体とすることができるが、強じんな被膜を得るためには上記の混合液を50℃以上、沸点(通常105~110℃程度)以下の温度で連続的に加熱することが望ましく、具体的には50~90℃で加熱することによって8成分間の結合が充分におこなわれる。加熱を継続するにしたがって混合液の粘度は徐々に上昇するが、遂には経度一定となり変化が認められなくなるから、その時期をもって終点とし加熱を停止すればよい。通常は終点に至るまでに0.5~5時間を必要とする。

シリカと有機重合体樹脂とを水分散状態で加熱した場合の化学的相互作用については、これを十分に明らかにするに至ってはいないが、シリカの水性分散液と有機重合体樹脂の水性分散液もしくは水溶液とをそれぞれ単独または両者の混合系で

事実として、コロイダルシリカのもっとも不安定な水素イオン濃度の範囲すなわちpH6~8において有機重合体をシリカと単に混合すると凝集・ゲル化するが、これらの混合物を加熱処理せしめた後の系は、加熱前とは異なって凝集・ゲル化しないことが挙げられる。

本発明の方法により製造されるシリカ複合体組成物は、シリカおよび有機重合体の両者の特長を兼ね具えたものであって、種々の目的に利用することができる。とくに、このシリカ複合体組成物が水性分散液として製造されるところから、そのまま液状の被覆用材料として種々の物体表面を被覆する目的で用いると、シリカの不燃性、硬さ、耐摩耗性および有機重合体のたわみ性、素地との密着性などのすぐれた特長を併せ有する被膜を形成させることが可能である。とくに、従来のケイ酸塩類を素材とする無機質不燃塗料がほとんどたわみ性を有しないものであったこと、および有機質の被膜形成要素を用いた有機塗料が、多量の分散成分を含有していて不透明被膜を形成せしめ得

るにすぎなかったことと比較すると、すぐれた透明性とたわみ性とを有する難燃性被膜を形成せしめ得るところに特徴がある。

さらに該シリカ複合体組成物の特徴は金属に対する耐食性、付着性が優れていることである。

本発明に使用される被塗物体としては、通常の金属、たとえば、鉄鋼、アルミニウム、亜鉛、亜鉛メッキ鋼材、スズメッキ鋼材など、および、通常のリン酸亜鉛処理材、リン酸亜鉛処理亜鉛鋼材などをあげることができる。前者の金属類は直接的表面処理効果として、後者のリン酸塩処理板類はリン酸塩皮膜の封孔処理効果としての使用が主体である。また陽極酸化アルミニウム材（通称アルマイト）の封孔処理剤としても有効である。

これらの金属被塗物は本発明にもとづく処理液によって著しい耐食性が付与されるとともに塗装下地性もすぐれている。

本発明の処理金属は使用目的に応じて、適宜、処理皮膜を調整することができる。すなわち、塗装下地用表面処理としては、通常、乾燥膜厚とし

て0.5～8ミクロン程度に調整する。また、プライマー兼用表面処理としては、通常、乾燥膜厚として5～80ミクロンとすることが好ましい。これらの膜厚調整は本発明におけるシリカ複合体を水にて固形分を調整することによって可能である。通常、固形分5～40重量%の範囲内で使用する。また、必要に応じて、通常の防錆用顔料、たとえばモリブデン酸系顔料、クロム酸系顔料、防錆剤たとえばタンニン酸、没食子酸などのフェノール性カルボン酸を添加して相乗効果的に耐食性を付与することも可能である。

本発明における処理方法は、通常のハケ塗り、スプレー塗り、ロール塗り、浸せき塗りなどの方法が利用できるため、コイル塗装から形状物、屋外構造物など広範囲の用途に応用できる。

また、被塗物体が導電性であり、該シリカ複体の分散液が塩基性である場合には、複合体中のカルボキシル基が負に帯電していることを利用し、電着塗装方法を適用して、被塗物体を陽極にして通電することにより被塗物体表面に複合体被膜を

均一に塗着させることができる。塗布後の被膜を乾燥・硬化させるには、有機重合体を構成する単量体の種別と性質に応じて、たとえば常温～250℃の温度で5秒～15分程度自然乾燥ないし加熱硬化すればよい。

本発明におけるシリカ複合体の金属に対するすぐれた耐食作用については、これを十分に明らかにするに至っていないが、一般に金属、およびリン酸亜鉛皮膜は極性表面で酸素、水酸基などから構成されていると考えられる。一方、シリカ複合体は、コロイダルシリカに由来する反応性のシラノール基およびシラン化合物の加水分解により生成するシラノール基、さらには、耐食性を有するアミン化合物が存在する。したがって、これらの反応グループが、金属表面に選択的に配向して、金属との間に強固な結合を生成し、金属表面層にシリカ複合体中のシリカを主成とした層が形成しさらにその表面に有機重合体樹脂を主成分とする緻密な皮膜が形成した複層皮膜が形成するものと考えられる。

本発明によるシリカ複合体は架橋剤として、アミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート、およびチタン、ジルコニウム、モリブデンなどのカチオン化合物を添加することができる。これらの硬化皮膜は耐アルカリ性にすぐれた性質を示す。また、通常の水溶性あるいは水分散性樹脂で該複合体と相溶する樹脂を混合し、塗膜の性質を必要に応じて調節することもできる。更に、硬化促進剤としてコバルト、マンガン、鉛などの水分散性のドライヤーを併用することもできる。

本発明によるシリカ複合体は形成皮膜が完全透明性で高硬度であり、かつ、有機皮膜に比べて耐燃性の特徴を有しており、また金属のみならず、一般に素材表面が極性面であるような材料、たとえばガラス、セラミック、コンクリート、アスベスト、木材などに対してもすぐれた密着性を示し、塗装下地処理用、美粧用あるいは難燃被覆用塗料としても応用可能である。

本発明の組成物によって形成した表面処理皮膜は、通常の有機溶剤系および水系塗料のいずれも



塗布することができ、これらの上塗塗膜に対して何ら支障をきたすことはない。

以下に実施例、比較例を示す。これらの例は本発明をより詳細に説明するためのものであって、本発明になんら制限を加えるものではない。部および％は重量部および重量％を示す。

#### (アクリル共重合体の製造例)

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1ℓの四ツ口フラスコにイソプロピルアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を約85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン15部、N-ノーブトキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート88部、アクリル酸24部よりなる単量体混合物を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)8部よりなる触媒とともに約8時間を経て滴下する。滴下終了後同温度で、さらに8時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約68%、酸価約0.7の無色透明な樹脂溶液が得られる。こ

#### シリカ複合体の合成例2

1ℓ三ツ口フラスコ中に水溶性の中油変性アルキド樹脂(商品名、アロロン870、日触アロー化学工業製、固形分50%の水分散液)44部を仕込み、室温(10~30℃)で十分攪拌しながら、水250部とジメチルアミノエタノール4部を加えた。ついでアミン安定化コロイダルシリカ(商品名、スノーテックス-M、日産化学工業製、粒子径10~20μm、S10、含有量20%、PH9~10)390部を約10分を要して滴下した。滴下終了後、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBM508、信越化学工業製)6部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちょうな(20℃で粘度80センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例3

合成例2においてアルキド樹脂をオイルフリーアルキド樹脂(通称ポリエステル樹脂、商品名、

特開昭54-1335(6)

の樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後充分に攪拌することによってPH約10のアクリル共重合系水分散樹脂を得る。

#### シリカ複合体の合成例1

1ℓ三ツ口フラスコ中に前記の製造方法によって合成したアクリル共重合系水分散樹脂(製造例1、固形分20%の水分散液)50部を仕込み、室温下(28~25℃)で十分に攪拌しながら「スノーテックス-M」(日産化学工業製、粒子径10~20μmの水性コロイダルシリカ分散液、S10、含有量20%、PH9~10)450部を約10分を要して滴下した。滴下終了後、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製、商品名「KBM508」)8.0部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちょうな(20℃での粘度180センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

アロロン465、日触アロー化学工業製)、固形分70%)21部にかえ、攪拌下で水200部を加えたのち、酸性コロイダルシリカ(商品名、スノーテックス-O、日産化学工業製、粒子径10~20μm、S10、含有量20%、PH8~9)425部を攪拌下で約10分を要して注意深く滴下し、滴下終了後、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBM508、信越化学工業製)10部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちょうな(20℃で粘度160センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例4

1ℓ三ツ口フラスコ中に水溶性のアミン油および桐油変性エポキシエステル樹脂(商品名、レジドールVWE87L、ヘキストジャパン製、固形分、68%)8部を仕込み、室温(10~30℃)で十分に攪拌しながら、水250部とジメチルアミノエタノール10部を加えた。ついでアミン安

定化コロイダルシリカ(商品名、スノーテックス-N、日産化学工業株式会社、粒子径10~20 $\mu$ m、B10、含有量30%、pH9~10)47.5部を約10分を要して滴下した。滴下終了後、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBM503、信越化学工業株式会社)8部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちょうな(20℃で粘度50センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例1

陰極電解脱脂(5%炭酸ナトリウム水溶液、75℃、電解電流密度8A/dm<sup>2</sup>、通電10秒間)した溶融亜鉛メッキ鋼板(亜鉛メッキ量片面100g/m<sup>2</sup>)に、前記のシリカ複合体の合成例1~4によって合成した複合塗料を乾燥膜厚で2ミクロンになるように塗布し、100℃の熱風で80秒間焼付した。この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ、24時間経過しても白サビの発生が認められなかった。

時間で処理面の全面に白サビが発生し、比較例4~6では98時間以内で塗膜がハク離し、白サビの発生が認められた。

#### 実施例8

アルカリ脱脂(パコクリーナーN865日本パーカライジング社製)した冷間圧延鋼板(Q18, 0-2141, 0.5mm厚)に、前記のシリカ複合体の合成例1~4によって合成した複合塗料を、乾燥膜厚で15ミクロンになるように塗布し、150℃の熱風で2分間焼付した。この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ、48時間経過しても全く異常がなかった。

#### 比較例7

実施例8において、塗料を比較例8にて用いたものに替えたほかは同じ要領にて塗板を作成し、この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ24時間で全面赤サビの発生が認められた。

#### 実施例6

実施例8において、乾燥膜厚を2ミクロンになるように塗布し、100℃の熱風で80秒間加熱

#### 実施例3

実施例1によって作成した複合体表面処理板にアミノアルキド塗料(商品名アミラック、関西ペイント株式会社)を塗布し、150℃で15分間加熱して、全膜厚15ミクロンの塗板を作成した。この塗板の塩水噴霧試験による耐食性は、192時間経過しても白サビの発生がなく、現用のリン酸亜鉛処理よりも優れた耐食性を示した。

#### 比較例1~6

比較例として未塗装亜鉛鋼板(比較例1)、リン酸亜鉛処理亜鉛鋼板(商品名ペンタイトB、日新製鋼株式会社)(比較例2)水溶性、エポキシエステル樹脂(商品名、レジドールVWE87L、ヘキストジャパン株式会社、固形分85%)を乾燥膜厚で2ミクロン塗布した亜鉛鋼板(比較例3)および比較例1~3にアミノアルキド塗料(商品名、アミラック)を全膜厚で15ミクロン塗布した塗板(比較例1→比較例4、比較例2→比較例5、比較例3→比較例6)について、塩水噴霧試験による耐食性を検討した結果比較例1~6では12

した塗板に、実施例3に記載した、アミノアルキド塗料を塗布し、150℃で15分間加熱して、全膜厚17ミクロンの塗板を作成した。

この塗板の耐食性について検討した結果、塩水噴霧試験で48時間経過しても全く異常は認められなかった。

#### 比較例8~9

比較例8として、実施例4による複合塗料の替りに比較例8で用いたエポキシエステル樹脂とした他は実施例4と同じ要領で作成した塗板、および比較例9として、脱脂のみによる鋼板にアミノアルキド塗料を塗布した塗板について、塩水噴霧試験をおこなったところ24時間以内で全面に赤サビの発生が認められた。

#### 実施例5

市販のリン酸亜鉛処理鋼板(商品名、ボンデライト414、ボンデライト8114、ボンデライト87、日本パーカライジング社製)にシリカ複合体の合成例1~4によって合成した複合塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布

し、100℃の熱風で80秒間加熱した塗板について、塩水噴霧試験を8時間おこなったところ、全く異常がなく、既存のクロム酸被処理リン酸亜鉛処理板に匹敵する性能が得られた。

#### 比較例10～12

脱脂銅板に比較例8の塗料を1ミクロン厚に塗布した塗板(比較例10)、市販のリン酸亜鉛処理銅板ボンデライト48114、(比較例11)、比較例11の処理銅板を常法によりクロム酸封孔処理した処理板(比較例12)について、塩水噴霧試験をおこなったところ、比較例10、比較例11では80分ですでに赤サビの発生が認められたが、比較例12は8時間以内では全く異常がなかった。

#### 実施例8

実施例8において被塗金属をアルミニウム板(JIS-A, P.)に置き換えた他は、同じ要領にて塗板を作成し、キヤス試験法により耐食性を試験したところ、レイティングナンバー8～9でありすぐれた耐食性が得られた。

#### 実施例7

実施例8において被塗金属をアルミニウム合金板(JIS-A, P.)として塗板を作成し、キヤス試験法により耐食性を試験したところ、レイティングナンバー8～9でありすぐれた耐食性が得られた。

#### 比較例13～15

アルミニウム板(JIS-A, P.)そのまま、(比較例13)、アルミニウム合金板(JIS-A, P.)そのまま(比較例14)、比較例8で用いたエポキシエステル樹脂を15ミクロン塗布したアルミニウム板(比較例15)同じく、アルミニウム合金板(比較例7)のキヤス試験の結果、レイティングナンバー1～3であった。

#### 実施例8

アルミニウム板(JIS-A, P.)およびアルミニウム合金板(JIS-A, P.)を通常の硫酸電解法により膜厚3ミクロンの陽極酸化処理板を作り、実施例1に記載のシリカ複合塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布し、100℃

で80秒間加熱処理した塗板についてキヤス試験をおこなったところ未封孔陽極処理板(比較例17)に比べてすぐれた耐食性を示した。

特許出願人(140)関西ペイント株式会社

公開特許公報

昭54-1335

⑪Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)1月8日

C 09 D 1/00

24(3) B 1

2102-4J

C 04 B 19/02

12 A 5

6859-4H

発明の数 1

C 09 D 5/08

24(3) C 1

2102-4J

審査請求 未請求

22(3) C 3

(全 8 頁)

⑭金属表面処理組成物

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部  
内

⑮特 願 昭52-67052

⑯出 願 昭52(1977)6月7日

⑰出 願 人 関西ペイント株式会社

⑱発 明 者 三代沢良明

尼崎市神崎365番地

明 細 書

1 発明の名称

金属表面処理組成物

2 特許請求の範囲

1. (H)水分散性シリカ、(I)水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂およびトリアルコキシル(あるいはアルコキシアルコキシル)シラン化合物からなる無機-有機複合体において、(H)と(I)との配合割合が固形分の重量百分比で0.5:1.5ないし1.5:5であり、(H)の添加率が(H)と(I)の混合物の固形分に対して、0.5~1.5重量%であることを特徴とする無機-有機複合体の金属表面処理組成物。

2. 水分散性シリカの粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ で、PHが8~9または9.5~10である特許請求の範囲第1項記載の金属表面処理組成物。

3. 水溶性もしくは水分散性の有機重合体の樹脂が20~200の範囲であるアクリル共重合体樹脂、アクリド樹脂、エポキシエステル樹脂よりなる特許請求の範囲第1項記載の金属表面処理組

成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はシリカ(二酸化けい素または無水けい酸)と有機重合体樹脂を主成分とするシリカ複合体の金属表面処理組成物に関する。さらに詳しくは高硬度、耐摩耗性、耐酸性の透明性塗膜を形成し、塗布型で処理後の水洗を必要としない水分散性のシリカ複合体の金属表面処理組成物に関する。

従来、金属の耐食性と耐塩下地性を付与する目的で、クロム酸塩およびリン酸塩処理が一般におこなわれている。しかしながら、近時、クロムによる毒性公害が社会問題として取りあげられるにいたり、クロム酸塩を利用する表面処理法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散、水洗排水処理設備などに多大な設備費用を要すること、さらには、化成処理廃液からのクロム酸の抽出による公害発生源としての危険性がともなうなどの問題がある。また、リン酸塩処理法では、一般にリン酸塩粉末、リン酸塩系の反応が利用されているが、耐食性を付与する目的で通常クロム酸リンス

によってリン酸塩系皮膜の封孔処理をおこなうためクロム公害を避けることができない。さらに、リン酸塩処理剤に添加される反応促進剤、金属イオンなどの排水処理および金属溶出による多量に発生するスラッジ処理の問題、処理工程の省力化の限界などの問題がある。

本発明者は、上記の欠点を改良し、無公害表面処理方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、水分散性シリカと有機重合体とを特定条件下で反応して得られる無機-有機複合体を金属またはリン酸処理材に塗布して乾燥した皮膜が、従来のクロム酸塩皮膜およびクロム酸塩処理リン酸塩皮膜と同等ないしはそれ以上の耐食性と塗膜下地性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明者の研究によると、上記に記載の金属に対する耐食性は、シリカを必須成分とし、これに分子内にヒドロキシ基を含有する水溶性ないしは水分散性高分子、あるいは有機溶剤系高分子（たとえばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、デンプン、ポリエステル樹脂、

アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル共重合体樹脂など）が反応している組合せの無機-有機複合体であれば、いずれも耐食性を有するが、本発明にて記載したジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物を用いた複合系は、特にその耐食性がすぐれていることが見出された。

すなわち、本発明は(1)水分散性シリカ、(2)水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂および(3)ジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなる無機-有機複合体において、(1)と(2)との配合割合が固形分の重量百分比で3:95ないし95:5であり、(4)の添加率が(1)と(2)の混合物の固形分に対して、0.5~1.5重量多であることを特徴とする無機-有機複合体の金属表面処理組成物に係わるものである。

本発明に用いる無機-有機複合体は、水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性の有機共重合体樹脂およびジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなり、上

記3成分を混合し、10℃以上沸点以下の温度で反応させることによって得られる。

本発明に係るシリカと有機共重合体樹脂との複合体（以下「シリカ複合体」と略称する）に用いられる水分散性シリカは、いわゆるコロイダルシリカであって、粒子径が1~100 $\mu$ m、とくに10~50 $\mu$ mの範囲のものが好ましく、通常水性分散液として供給されているものをそのまま使用することができる。

上記範囲の粒子径のコロイダルシリカは、水性分散液の状態で酸性側、塩基性側のいずれであっても用いることができ、対象とする水溶性もしくは水分散性の有機共重合体樹脂の安定領域に就いて適宜選択することができる。すなわち、酸性側のコロイダルシリカとしては、たとえば商品名スノーテックス-0またはスノーテックス0L（日産化学工業株式会社）で市販されている非安定化シリカ（Ph $\phi$ ~4）が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては微量のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加

によって安定化したシリカ（PB $\phi$ .4~10）があり、商品名スノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスM（以上は日産化学工業株式会社）などをあげることができる。

シリカ複合体を形成させる有機重合体のうちアクリル共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い懸液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法によって合成される水溶性もしくは水分散性アクリル共重合体であって、該アクリル共重合体を調成する単量体中には必須成分としてヒドロキシ基を有する単量体およびカルボキシ基を有する単量体を、単量体配合の時点でそれぞれ少くとも5%含有することが必要であり、好ましくは、それぞれ8~30%の含有率が過ばれる。これらの官能性単量体は該アクリル共重合体を水溶性ないしは水分散化する目的ばかりでなく、コロイダルシリカおよび促進するシラン化合物との反応基として重要である。かかる反応基を分子内に有する不飽和エチレン性単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ

エチルメタクリレート、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル  
アクリレート、 $\gamma$ -ヒドロキシプロピルメタクリ  
レート、 $\gamma$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチルエチルアク  
リレート、 $\gamma$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -メチルエチルメ  
タクリレート、 $\gamma$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -クロルプロ  
ピルメタクリレート、 $\gamma$ -メチロールアクリルア  
ミド、 $\gamma$ -メチロールメタクリルアミド、アクリ  
ル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、  
無水マレイン酸等があげられる。

上記の必須単量体に対して、さらに樹脂の硬さ、  
たわみ性、柔軟性等を付与する目的で共重合性の  
不飽和エチレン性単量体を適宜配合することがで  
きる。かかる単量体としては、たとえば、エチレ  
ン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、クロ  
ロブレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメ  
チルスチレン、ジビニルトルエン、酢酸ビニル、  
プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、塩化ビニ  
ル、塩化ビニリデンなど、メチルアクリレート、  
エチルアクリレート、 $\gamma$ -ブチルアクリレート、  
イソブチルアクリレート、 $\gamma$ -エチルヘキシルア

クリレート、ラウリルアクリレートの如きアクリ  
ル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメ  
タクリレート、 $\gamma$ -ブチルメタクリレート、イソ  
ブチルメタクリレート、 $\gamma$ -エチルヘキシルメタ  
クリレート、ラウリルメタクリレート、グリシ  
ルメタクリレートの如きメタクリル酸エステル、  
アクリルアミド、アクリルニトリル等があげられ  
る。これらの不飽和エチレン性単量体は共重合体  
の必要とする性質に応じて適宜配合し、通常の合  
成方法で重合させることができる。

また同様の目的で用いられるアルキド樹脂は通  
常の合成方法によって得られる一般に公知のもの  
が使用できる。たとえば油溶性アルキド樹脂、ロ  
ジン溶性アルキド樹脂、フェノール樹脂溶性アル  
キド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、アクリル溶  
性アルキド樹脂、エポキシ樹脂溶性アルキド樹脂、  
シリコン樹脂溶性アルキド樹脂、オイルフリーア  
ルキド樹脂（ポリエステル樹脂）である。また、  
エポキシエステル樹脂は、脂肪族類、カルボン酸  
類によって変性した一般に公知のものであって、

樹脂のカルボキシ基とエポキシ樹脂中のグリシ  
ル基および第二級水酸基とのエステル化反応に  
よって合成することができる。

これらの有機共重合体樹脂を水溶性ないしは水  
分散性にするためには、樹脂の酸価が20~400  
であり、好ましくは60~150の範囲のものが  
選ばれる。酸価が20以下だと水溶性ないし水分  
散化が困難であり、また200を越えると樹脂の  
乾燥性および耐水性が十分でなく実用的ではない。

通常の方法により合成した有機共重合体樹脂を  
コロイダルシリカと複合化させるためには、水溶  
化ないしは水分散化することが必要であり、かか  
る目的に適合する添加剤としてはアミン化合物が  
好適で、たとえば、モノエチルアミン、ジエ  
チルアミンなどの脂肪族アミン類、ジエタノール  
アミン、トリエタノールアミンなどのアルカノー  
ルアミン類、ピリジン、ヒペリジンなどの塩状ア  
ミン類などがあげられる。

本発明の組成物の第三成分としてのジまたはト  
リアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）

シラン化合物（以下、「シラン化合物」と略称す  
る）は、上述したシリカと有機共重合体樹脂との  
複合化に対する触媒として機能するとともに両者  
の架橋剤および金属塩と複合皮膜との架橋剤と  
して重要な役割を果たす。かかる作用効果を發揮さ  
せるため、シラン化合物はコロイダルシリカの水  
性分散液が酸性であるか塩基性であるかに応じて、  
下記に例示したものの中から適宜選択される。  
かかるシラン化合物としては、たとえば、ジビニ  
ルジメトキシシラン、ジビニルジ- $\gamma$ -メトキシ  
エトキシシラン、ジ（ $\gamma$ -グリシドプロピル）ジ  
メトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ  
ニルトリス- $\gamma$ -メトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -  
グリシドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタ  
クリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -  
（8,4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメト  
キシシラン、 $\gamma$ - $\gamma$ -アミノエチル- $\gamma$ -プロピ  
ルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ - $\gamma$ -アミノエチ  
ル- $\gamma$ -プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミ  
ノプロピルトリエトキシシランなどをあげること

ができる。

本発明の組成物における水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性の有機重合体の配合割合は、固形分の重量百分比で3:95ないしは、95:5、塗膜板を加工するような場合には30:70ないしは50:50の範囲が好ましく、塗膜板が使加工されない場合には50:50ないし95:5の範囲が好ましい。

第三成分であるシラン化合物の使用割合は、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂の両成分の固形分重量合計に対して通常0.5~1.5多、好ましくは1~1.0多であって、0.5多未満では添加による反応促進効果および架橋効果が明瞭でなく、また1.5多をこえて添加しても、これらの効果をさらにいじめるしくすることを期待できない。

本発明に係るシリカ複合体組成物を製造するには、まず、シリカと有機重合体樹脂両者の水性分散液もしくは水溶液を混合分散したのち、十分に攪拌しながらシラン化合物を混合する。

加熱した場合には、粘度の上昇が認められず、さらには透明性被膜が得られない。一方、本発明のごとくシラン化合物を混合した系においては、加熱時間とともに系の粘度に上昇が認められるところから、おそらく、シラン化合物の触媒的作用によって、シリカ粒子表面に存在するシラノール性-OH基と有機重合体樹脂のアルコール性-OH基との間に脱水縮合反応が起り、 $\text{Si-O-C}$ の形の共有結合を生成するであろうと推測され、また、有機重合体樹脂のカルボキシル基とシリカ粒子表面のシラノール性-OH基との反応により $\text{Si-O-C-O-C}$ 結合を形成する可能性も考えら

れる。さらに、シラン化合物自体のエステル部位の加水分解によって生成したシラノール性-OH基とシリカとの反応、およびシラン化合物中の有機基と有機重合体との相互作用によるシラン化合物の架橋剤的役割による反応系も当然予測することができる。

シリカと有機重合体との間の結合の生成を示す

通常これらの成分の割合は、混合液中における全固形分が10~40多を占めるように調節し、反応の進行を容易にする。かかる方法にしたがって調整した混合液は常温下、好ましくは10℃以上で熟成することによってシリカ複合体とすることができるが、強じんな被膜を得るためには上記の混合液を40℃以上、沸点（通常103~110℃程度）以下の温度で連続的に加熱することが望ましく、具体的には50~90℃で加熱することによって8成分間の結合が充分におこなわれる。加熱を継続するにしたがって混合液の粘度は徐々に上昇するが、速にはほぼ一定となり変化が認められなくなるから、その時期をもって終点とし加熱を停止すればよい。通常は終点に至るまで10.5~1時間が必要とする。

シリカと有機重合体樹脂とを水分散状態で加熱した場合の化学的相互作用については、これを充分に明らかにするに至っていないが、シリカの水性分散液と有機重合体樹脂の水性分散液もしくは水溶液とをそれぞれ単独または両者の混合系で

事実として、コロイダルシリカのもっとも不安定な水素イオン濃度の範囲すなわちpH8~9に於いて有機重合体をシリカと単独混合すると凝集・ゲル化するが、これらの混合物を加熱処理せしめた後の系は、加熱前とは異なって凝集・ゲル化しないことが挙げられる。

本発明の方法により製造されるシリカ複合体組成物は、シリカおよび有機重合体の両者の特長を兼ね具えたものであって、種々の目的に利用することができる。とくに、このシリカ複合体組成物が水性分散液として製造されるところから、そのまま液状の被覆用材料として種々の物体表面を被覆する目的で用いると、シリカの不燃性、硬さ、耐摩耗性および有機重合体のたわみ性、柔軟性との密着性などのすぐれた特長を併せ有する被膜を形成させることが可能である。とくに、従来のケイ酸塩類を素材とする無機質不燃塗料がほとんどたわみ性を有しないものであったこと、および有機質の被膜形成要素を用いた有機塗料が、多量の分散成分を含有して不透明被膜を形成せしめ得

るにすぎなかったことと比較すると、すぐれた透明性とたわみ性とを有する屈折性被膜を形成せしめ得るところに特徴がある。

さらに該シリカ複合体組成物の特徴は金属に対する耐食性、付着性が優れていることである。

本発明に使用される被塗物体としては、通常の金属、たとえば、鉄鋼、アルミニウム、亜鉛、亜鉛メッキ鋼材、スズメッキ鋼材など、および、通常のリン酸亜鉛処理材、リン酸亜鉛処理亜鉛鋼材などをあげることができる。前者の金属類は直接的表面処理効果として、後者のリン酸塩処理被膜はリン酸塩皮膜の封孔処理効果としての使用が主体である。また陽極酸化アルミニウム材（通称アルマイト）の封孔処理剤としても有効である。

これらの金属被塗物は本発明にもとづく処理液によって導電性付与されるとともに塗装下地性もすぐれている。

本発明の処理金属は使用目的に応じて、通常、処理皮膜を調整することができる。すなわち、密着下地用表面処理としては、通常、乾燥膜厚とし

て0.5〜8ミクロン程度に調整する。また、ブライマー兼用表面処理としては、通常、乾燥膜厚として3〜80ミクロンとすることが好ましい。これらの膜厚調整は本発明におけるシリカ複合体を水にて固形分を調整することによって可能である。通常、固形分3〜60重量%の範囲内で使用する。また、必要に応じて、通常の防錆用原料、たとえばモリブデン酸系原料、クロム酸系原料、防錆剤たとえばタンニン酸、没食子酸などのフェノール性カルボン酸を添加して相乗効果的に防食性を付与することも可能である。

本発明における処理方法は、通常のハケ塗り、スプレー塗り、ロール塗り、浸せき塗りなどの方法が利用できるため、コイル塗装から形状物、屋外構築物など広範囲の用途に応用できる。

また、被塗物体が導電性であり、該シリカ複合体の分散液が塩基性である場合には、複合体中のカルボキシル基が負に帯電していることを利用し、電着塗装方法を適用して、被塗物体を陽極にして通電することにより被塗物体表面に複合体被膜を

均一に塗布させることができる。塗布後の被膜を乾燥・硬化させるには、有機重合体を構成する単量体の種類と性質に応じて、たとえば常温〜135℃の温度で1秒〜10分程度自然乾燥ないし加熱硬化すればよい。

本発明におけるシリカ複合体の金属に対するすぐれた防食作用については、これを充分に明らかにするに至っていないが、一般に金属、およびリン酸亜鉛皮膜は活性表面で酸素、水酸基などから構成されていると考えられる。一方、シリカ複合体は、コロイダルシリカに由来する反応性のシラノール基およびシラン化合物の加水分解により生成するシラノール基、さらには、防食性を有するアミン化合物が存在する。したがって、これらの反応グループが、金属表面に選択的に配向して、金属との間に強固な結合を生成し、金属表面層にシリカ複合体中のシリカを主成分とした層が形成しさらにその表面に有機重合体樹脂を主成分とする緻密な皮膜が形成した複層皮膜が形成するものと考えられる。

本発明によるシリカ複合体は架橋剤として、アミノプラスチック樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート、およびチタン、ジルコニウム、モリブデンなどのカチオン化合物を添加することができる。これらの硬化皮膜は耐アルカリ性にすぐれた性質を示す。また、通常の水溶性あるいは水分散性樹脂で該複合体と相溶する樹脂を混合し、塗膜の性質を必要に応じて調節することもできる。更に、硬化促進剤としてコバルト、マンガン、鉛などの水分散性のドライマーを併用することもできる。

本発明によるシリカ複合体は形成皮膜が完全透明性で高硬度であり、かつ、有機皮膜に比べて耐食性の特徴を有しており、また金属のみならず、一般に素材表面が活性面であるような材料、たとえばガラス、セラミック、コンクリート、アスベスト、木材などに対してもすぐれた密着性を示し、密着下地処理用、塗装用あるいは屈折率調整用塗料としても応用可能である。

本発明の組成物によって形成した表面処理皮膜は、通常の有機樹脂系および水系塗料のいずれも



産布することができ、これらの上塗塗膜に対して何ら支障をきたすことはない。

以下に実施例、比較例を示す。これらの例は本発明をより詳細に説明するためのものであって、本発明になんら制限を加えるものではない。部および量は重量部および重量%を示す。

#### (アクリル共重合体の製造例-)

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1ℓの四ツ口フラスコにイソプロピルアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を約85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン18部、メーコーブトキシメチルアクリルアミド18部、3-ヒドロキシエチルアクリレート88部、アクリル酸84部よりなる単量体混合物を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)6部よりなる触媒とともに約3時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに8時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約68%、粘度約0.1の無色透明な樹脂溶液が得られる。こ

の樹脂溶液800部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後充分に攪拌することによってPH約10のアクリル共重合系水分散液を得る。

#### シリカ複合体の合成例1

1ℓ三ツ口フラスコ中に前記の製造方法によって合成したアクリル共重合系水分散液(製造例1、固形分80%の水分散液)80gを仕込み、室温下(23~25℃)で十分に攪拌しながら「スノーチャクスム」(日産化学工業製、粒子径10~20μmの水溶性コロイダルシリカ分散液、B10、含有量80%、PH9~10)6.0gを約10分を要して滴下した。滴下終了後、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製、商品名「KBM308」)8.0gを攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて3時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちような(20℃での粘度180センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例2

1ℓ三ツ口フラスコ中に水溶性の中油変性アルキド樹脂(商品名、アロン898、日触アロー化学工業製、固形分80%の水分散液)66部を仕込み、室温(10~20℃)で十分攪拌しながら、水380部とジメチルアミノエタノール6部を加えた。ついでアミン安定化コロイダルシリカ(商品名、スノーチャクスム、日産化学工業製、粒子径10~20μm、B10、含有量80%、PH9~10)890部を約10分を要して滴下した。滴下終了後、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBM308、信越化学工業製)6部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちような(20℃での粘度80センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例3

合成例2においてアルキド樹脂をオイルフリーアルキド樹脂(通称ポリエステル樹脂、商品名、

アロン668、日触アロー化学工業製)、固形分70%)81部にかえ、攪拌下で水380部を加えたのち、酸性コロイダルシリカ(商品名、スノーチャクスム0、日産化学工業製、粒子径10~20μm、B10、含有量80%、PH3~4)628部を攪拌下で約10分を要して注意深く滴下し、滴下終了後、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBM308、信越化学工業製)10部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて3時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちような(20℃での粘度180センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例4

1ℓ三ツ口フラスコ中に水溶性のアマニ油および桐油変性エポキシエステル樹脂(商品名、レジドールV\*と87L、ヘキストジャパン製、固形分、68%)8部を仕込み、室温(10~20℃)で十分に攪拌しながら、水380部とジメチルアミノエタノール10部を加えた。ついでアミン安

定化コロイダルシリカ（商品名、スノーテックス  
ーM、日産化学工業株式会社、粒子径10～20 $\mu$ 、  
810、含有量80%、pH9～10）47.5部を  
約10分を要して滴下した。滴下終了後、 $\gamma$ -メ  
タクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（商  
品名、E3M108、信越化学工業株式会社）8部を  
滴下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、  
同温度にて3時間保持して反応せしめ、乳白色で  
粘りよな（30℃で粘度80センチポイズ）水分  
散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例1

陰極電解脱脂（8%炭酸ナトリウム水溶液、75  
℃、電解電流密度8A/dm<sup>2</sup>、通電10秒間）した  
溶融亜鉛メッキ鋼板（亜鉛メッキ量片面100g/  
dm<sup>2</sup>）に、前記のシリカ複合体の合成例1～4によ  
って合成した複合塗料を乾燥膜厚で2ミクロンに  
なるように塗布し、100℃の熱風で30秒間焼  
付した。この塗板の塩水噴霧試験をおこなったと  
ころ、36時間経過しても白サビの発生が認めら  
れなかった。

時間で処理面の全面に白サビが発生し、比較例4  
～6では98時間以内で塗膜がハク離し、白サビ  
の発生が認められた。

#### 実施例2

アルカリ脱脂（パコクリーナーM885日本  
パーカライジング社製）した冷間圧延鋼板（018、  
0-8141、0.8mm厚）に、前記のシリカ複合体  
の合成例1～4によって合成した複合塗料を、乾  
燥膜厚で1ミクロンになるように塗布し、150  
℃の熱風で2分間焼付した。この塗板の塩水噴霧  
試験をおこなったところ、68時間経過しても全  
く異常がなかった。

#### 比較例1

実施例2において、塗料を比較例2にて用いた  
ものに替えたほかは同じ要領にて塗板を作成し、  
この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ36  
時間で全面赤サビの発生が認められた。

#### 実施例3

実施例2において、乾燥膜厚を2ミクロンにな  
るように塗布し、100℃の熱風で30秒間加熱

#### 実施例3

実施例1によって作成した複合体表面処理板に  
アミノアルキド塗料（商品名アミラック、関西ペ  
イント株式会社）を塗布し、150℃で15分間加熱  
して、全膜厚18ミクロンの塗板を作成した。こ  
の塗板の塩水噴霧試験による耐食性は、198時  
間経過しても白サビの発生がなく、現用のリン酸  
亜鉛処理よりも優れた耐食性を示した。

#### 比較例1～8

比較例として未塗装亜鉛鋼板（比較例1）、リ  
ン酸亜鉛処理亜鉛鋼板（商品名ペンタイトB、日  
新製鋼株式会社）（比較例2）水溶性、エポキシエ  
ステル樹脂（商品名、レジドールVWE81L、ヘ  
キストジャパン株式会社、固形分88%）を乾燥膜厚  
で2ミクロン塗布した亜鉛鋼板（比較例3）および  
比較例1～3にアミノアルキド塗料（商品名、  
アミラック）を全膜厚で18ミクロン塗布した塗  
板（比較例1→比較例4、比較例3→比較例5、  
比較例2→比較例6）について、塩水噴霧試験に  
よる耐食性を検討した結果比較例1～8では18

した塗板に、実施例2に記載した、アミノアルキ  
ド塗料を塗布し、150℃で15分間加熱して、  
全膜厚17ミクロンの塗板を作成した。

この塗板の耐食性について検討した結果、塩水  
噴霧試験で68時間経過しても全く異常は認めら  
れなかった。

#### 比較例8～9

比較例8として、実施例4による複合塗料の替  
りに比較例5で用いたエポキシエステル樹脂とし  
た他は実施例4と同じ要領で作成した塗板、およ  
び比較例9として、脱脂のみによる鋼板にアミノ  
アルキド塗料を塗布した塗板について、塩水噴霧  
試験をおこなったところ36時間以内で全面に赤  
サビの発生が認められた。

#### 実施例4

市販のリン酸亜鉛処理鋼板（商品名、ホンデラ  
イト4144、ホンデライト4114、ホンデラ  
イト417、日本パーカライジング社製）にシリ  
カ複合体の合成例1～4によって合成した複合  
塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布

し、100℃の熱風で30秒間加熱した塗板について、塩水噴霧試験を3時間おこなったところ、全く異常がなく、既存のクロム酸後処理リン酸亜鉛処理板に匹敵する性能が得られた。

#### 比較例10～13

脱脂鋼板に比較例3の塗料を1ミクロン厚に塗布した塗板(比較例10)、市販のリン酸亜鉛処理鋼板ボンズライトφ8114、(比較例11)、比較例11の処理鋼板を常法によりクロム酸封孔処理した処理板(比較例13)について、塩水噴霧試験をおこなったところ、比較例10、比較例11では30分ですでに赤サビの発生が認められたが、比較例13は3時間以内では全く異常がなかった。

#### 実施例6

実施例3において被塗金属をアルミニウム板(JIS-A, P<sub>1</sub>)に置き換えた他は、同じ要領にて塗板を作成し、キヤス試験法により耐食性を試験したところ、レイティングナンバー8～9でありすぐれた耐食性が得られた。

#### 実施例7

実施例6において被塗金属をアルミニウム合金板(JIS-A, P<sub>1</sub>)として塗板を作成し、キヤス試験法により耐食性を試験したところ、レイティングナンバー8～9でありすぐれた耐食性が得られた。

#### 比較例14～16

アルミニウム板(JIS-A, P<sub>1</sub>)そのまゝ、(比較例14)、アルミニウム合金板(JIS-A, P<sub>1</sub>)そのまゝ(比較例16)、比較例3で用いたエポキシエスナル樹脂を15ミクロン塗布したアルミニウム板(比較例15)同じく、アルミニウム合金板(比較例7)のキヤス試験の結果、レイティングナンバー1～3であった。

#### 実施例8

アルミニウム板(JIS-A, P<sub>1</sub>)およびアルミニウム合金板(JIS-A, P<sub>1</sub>)を通常の機械電解法により減厚3ミクロンの陽極酸化処理板を作り、実施例1に記載のシリカ複合塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布し、100℃

で30秒間加熱処理した塗板についてキヤス試験をおこなったところ未封孔陽極処理板(比較例17)に比べてすぐれた耐食性を示した。

(19) Japan Patent Office (JP)  
KOKAI TOKKYO KOHO

(11) Laid-open Application Number: Showa 54-1335

(43) Publication Date: December 27, 1991

(51) Int. Cl. <sup>2</sup>	Id. Symbol	(52) Natl. Cl.	Office Reg. No.
C 09 D	1/00	24(3) B 1	2102-4J
C 04 B	19/02	12 A 5	6859-4H
C 09 D	5/08	24(3) C 1	2102-4J
		22(30) C 3	

Examination Request: None

No. of Inventions: 1 (total pages 8)

(54) Title of the Invention: COMPOSITION FOR SURFACE TREATMENT OF METALS

(21) Application No.: Showa 52-67052

(22) Application Filed: June 7, 1977

(72) Inventor: Yoshiaki Miyosawa  
Address: 4-17-1, Toyawata, Hiratsuka-shi  
c/o Kansai Paint Co., Ltd., Department of Technology

(71) Applicant: Kansai Paint Co., Ltd.  
Address: 365, Kamisaki, Amagasaki-shi

### Specifications

#### 1. Title of the Invention

COMPOSITION FOR SURFACE TREATMENT OF METALS

#### 2. Patent Claims

(1) A composition for surface treatment of metals in the form of an inorganic - organic composite, comprising: (a) water-dispersible silica, (b) a water-soluble or water-dispersible organic polymer resin, and (c) a di- or trialkoxy (or alkoxyalkoxy) silane compound, wherein the mixing ratio of (a) and (b) is within a range from 5 : 95 to 95 : 5, based on a weight ratio of solids, and the addition ratio of (c) is 0.5-15 wt.% based on the (a) and (b) mixture solids.

(2) The composition for surface treatment of metals as described in Claim 1, wherein the particle size of the water-dispersible silica is 7-100  $\mu$ m and PH is 3-4 to 8.4-10.

(3) The composition for surface treatment of metals as described in Claim 1, wherein the water-soluble or water-dispersible organic polymer resin consists of an alkyl copolymer resin, an alkyd resin, and an epoxyster resin having an acid value of 20-200.

(Translator's Note: Claim 3, as written in the original, makes no sense. The translation is made based on the text of specification).

*One*

*corrosion - resistance*

*- silica resin*

*- silane dialkoxo or trialkoxy*

*is this divalent coupling agent.*

*P.S acts as catalyst + crosslinking agent.*

*P. 6 discusses bonds.*

### 3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a composition for surface treatment of metals in the form of a silica composite containing silica (silicon dioxide or anhydrous silicic acid) and an organic polymer resin. More specifically, the present invention relates to a composition for surface treatment of metals in the form of a water-dispersible silica composite which is suitable for forming transparent fire-resistant coatings of high hardness and good wear resistance and which requires no washing with water after treatment.

Chromating and phosphating have been usually used to protect metals from corrosion and prime their surface for painting. However, a toxic effect produced by chromium on the environment has recently become a serious social problem. As a result, surface treatment employing chromic acid salts now requires a very expensive equipment, such as waste water treatment equipment and equipment for preventing the dissipation of chromic acid fumes in the course of the treatment. Moreover, there is a danger that the elution of chromic acid from the conversion coated film will become a source of environmental pollution. Furthermore, the above-mentioned phosphating treatment typically employs zinc phosphate or iron phosphate coatings. However, since the phosphate film is usually sealed by rinsing with chromic acid to provide it with corrosion resistance, the environmental pollution with chromium cannot be avoided. In addition, there are problems associated with the treatment of waste water containing metal ions and reaction enhancers added to phosphating compositions, the treatment of sludge formed in a large amount by elution of metals, and limited possibilities of process automation.

The inventors have conducted an intensive study aimed at the resolution of the above-described problems and development of an environmentally friendly method for surface treatment of metals. The results of this study demonstrated that a dry film obtained by coating a metal or phosphated metal surface with an inorganic-organic composite obtained by conducting a reaction of a water-dispersible silica and an organic polymer under the specific conditions has corrosion resistance and priming properties similar to those obtained with the conventional coating prepared by chromating or chromating and phosphating, or superior to them. This finding laid the foundation for the present invention.

The research conducted by the inventors showed that the inorganic-organic composites prepared by using silica as a necessary component and conducting a reaction of silica with a water-soluble or water-dispersible polymer having a hydroxyl group in a molecule, or a polymer of an organic solvent type (for example, poly(vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, starch, polyester resins, alkyd resins, epoxy resins, acrylic copolymer resins, and the like) demonstrate an anticorrosive effect. However, the composite system in accordance with the present invention which employs a di- or trialkoxy (or alkoxyalkoxy) silane compound was found to have an especially good anticorrosive effect.

Thus, the present invention provides a composition for surface treatment of metals in the form of an inorganic - organic composite, comprising: (a) water-dispersible silica, (b) a water-soluble or water-dispersible organic polymer resin, and (c) a di- or trialkoxy (or alkoxyalkoxy) silane compound, wherein the mixing ratio of (a) and (b) is within a range from 5 : 95 to 95 : 5, based on a weight ratio of solids, and the addition ratio of (c) is 0.5-15 wt.% based on the (a) and (b) mixture solids.

The inorganic-organic composite used in accordance with the present invention consists of a mixture of water-dispersible silica, a water-soluble or water-dispersible organic polymer

resin, and a di- or trialkoxy (or alkoxyalkoxy) silane compound, and can be prepared by mixing these three components and conducting a reaction by heating at a temperature within a range from 10°C to a boiling point.

The water-dispersible silica employed in the composite of silica and an organic copolymer resin in accordance with the present invention (referred to as "a silica composite" hereinbelow) is the so-called colloidal silica. It has a particle size of 7-100  $\mu\text{m}$ , preferably, 10-50  $\mu\text{m}$ . It is usually supplied in the form of an aqueous dispersion and can be directly used for the purpose of the present invention.

The colloidal silica with a particle size within the above-described range can be used either in an acidic or basic state of aqueous dispersion; the appropriate state is selected according to the stability region of the water-soluble or water-dispersible organic polymer resin which is to be used. Thus, non-stabilized silica (PH 2-4) marketed under the trade names of Snowtex-O or Snowtex-OL (manufactured by Nissan Kagaku Kogyo K. K.) can be used as an acidic colloidal silica. Silica (PH 8.4-10) stabilized by the addition of microamounts of alkali metal ions, ammonium ions, or amines is an example of basic colloidal silica. Such a silica is marketed under the trade names of Snowtex-20, Snowtex-C, and Snowtex-N (manufactured by Nissan Kagaku Kogyo K. K.).

Among the organic polymers forming the silica composite, the acrylic copolymers are water-soluble or water-dispersible acrylic copolymers synthesized by a suspension polymerization method, emulsion polymerization method, or solution polymerization method using the usual unsaturated ethylenic monomers. Monomers containing hydroxyl groups and monomers containing carboxyl group, which are the necessary components among the monomers constituting the acrylic copolymers, should be contained in an amount of no less than 2% when the monomers are mixed. It is preferred, that their content be selected within a range from 8 to 50%. These functional monomers are employed not only to make the acrylic copolymer water soluble or water dispersible, but also to serve as reactive groups interacting with colloidal silica and the below-described silane compound. Specific examples of unsaturated ethylenic monomers having a reactive group in a molecule include 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy-1-methylethyl acrylate, 2-hydroxy-1-methylethyl methacrylate, 2-hydroxy-3-chloropropyl methacrylate, N-methylolacrylamide, N-methylolmethacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic anhydride, and the like.

Appropriate amounts of copolymerizable unsaturated ethylenic monomers can be added to the above-described necessary components for the purpose of improving the hardness, flexibility, and crosslinkability of the resin. Examples of such monomers include ethylene, propylene, butadiene, isoprene, chloroprene, styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, dimethylstyrene, divinyltoluene, (illegible), vinyl propionate, vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and the like, acrylic acid esters, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, and lauryl acrylate, methacrylic acid esters, such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, lauryl methacrylate, and glycidyl methacrylate, acrylamide, acrylonitrile, and the like. These unsaturated ethylenic monomers are added in appropriate amounts according to the required properties of copolymers and can be polymerized by the usual synthesis methods.

The well-known alkyd resins obtained by the usual synthesis methods can be used for the same purpose. Examples of such alkyd resins include oil-modified alkyd resins, rosin-modified

alkyd resins, phenol resin-modified alkyd resins, styrene-modified alkyd resins, acrylic alkyd resins, epoxy resin-modified alkyd resins, silicone resin-modified alkyd resins, and oil-free alkyd resins (polyester resins). The above-mentioned epoxyester resins are the well-known resins modified with fatty acids, carboxylic acids, and the like. They can be synthesized by esterification reaction of carboxyl groups of the acids, glycidyl groups present in the epoxy resin, and secondary hydroxyl group.

For these organic copolymer resins to be water soluble or water dispersible, the acid value of the resin is selected within a range from 20 to 400, preferably, from 45 to 150. If the acid value is less than 20, the resin can hardly be water soluble or water dispersible. If the acid value is above 200, the coated film has poor dryability and resistance to water and is unsuitable for practical applications.

In order to form a composite of colloidal silica with the organic copolymer resin synthesized by the usual method, the resin should be made water soluble or water dispersible. Amine compounds are the preferred additives employed to attain this object. Specific examples of amine compounds include aliphatic amines, such as monoethylamine, diethylamine, and the like,  $\alpha$ -kanolamine, such as diethanolamine, triethanolamine, and the like, and cyclic amines, such as pyridine, hydrazine, and the like.

The di- or trialkoxy (or alkoxyalkoxy) silane compound which is employed as the third components of the composition in accordance with the present invention (this compound will be referred to as "a silane compound" hereinbelow) serves as a catalyst for the formation of composite of the above-described silica and organic copolymer resin and also plays a role of a crosslinking agent for these two components and a role of an agent bonding the coating film to the metal substrate. The silane compound is selected appropriately from the following list of compounds according to the type (acidic or basic) of the aqueous dispersion of colloidal silica. Thus, examples of appropriate silane compounds include divinyl dimethoxysilane, divinyl-di- $\beta$ -methoxysilane, di( $\gamma$ -glycidopropyl)dimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, vinyltris- $\beta$ -methoxyethoxysilane,  $\gamma$ -glycidopropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, N- $\beta$ -aminoethyl- $\gamma$ -propylmethyldimethoxysilane, N- $\beta$ -aminoethyl- $\gamma$ -propyltrimethoxysilane, and  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane.

The mixing ratio of the water-dispersible silica and water-soluble or water-dispersible organic polymer in the composition in accordance with the present invention is within a range from 5 : 95 to 95 : 5, based on a weight ratio of solids. When a coated sheet is processed, the preferred range is from 20 : 80 to 50 : 50. When the coated sheet is not subjected to subsequent processing, the preferred range is from 50 : 50 to 95 : 5.

The addition ratio of the silane compound, which is the third component, is usually 0.5-15%, preferably, 1-10%, based on the weight of solids in the first and second components together, that is, in the water-soluble silica and water-soluble or water-dispersible organic polymer resin. If the amount of the silane compound is less than 0.5%, the reaction-enhancing effect and crosslinking effect of this additive cannot be clearly demonstrated. If the amount of the silane compound is above 15%, no significant increase in the effects can be expected.

In the manufacture of the silane composite composition in accordance with the present invention, an aqueous dispersion of silica and an aqueous dispersion or aqueous solution of an organic polymer resin are mixed, and then the silane compound is admixed under sufficient stirring.

The ratio of these components is usually adjusted so that the total ratio of solid components in the liquid mixture be 10-40%. Such an adjustment facilitates the proceeding of the reaction. The liquid mixture prepared by the above-described method is matured under normal temperature, preferably, at a temperature no less than 10°C, to obtain a silica composite. However, in order to obtain a strong coating film, the liquid mixture is preferably continuously heated at a temperature within a range from no less than 50°C to no higher than the boiling point (usually about 105-110°C). More specifically, the above-described three components can be reliably bonded to each other by heating at a temperature of 50-90°C. The viscosity of the liquid mixture gradually increases in the course of heating, but then becomes constant and shows no further changes. This moment can be considered as the end point for heating. Usually, a period 0.5-5 h is required to reach the end point.

Chemical interaction between silica and the organic polymer resin in an aqueous dispersion state during heating has not yet been clarified. When an aqueous dispersion of silica and an aqueous dispersion or aqueous solution of the organic polymer resin are heated individually or in a state of a mixture, no increase in viscosity is observed and a transparent coating film cannot be obtained. On the other hand, when a system is heated which additionally contains the silane compound, as required by the present invention, the viscosity of the system increases with the heating time. Therefore, it can be assumed that a dehydration condensation reaction proceeds between the silanol -OH groups present on the surface of silica particles and alcohol -OH groups of the organic polymer resin under the effect of the silane compound as a catalyst, and covalent bonds of a  $\rightarrow\text{Si-O-C}\leftarrow$  type are formed. Furthermore, the reaction between the carboxyl groups of the organic polymer resin and the silanol -OH groups present on the surface of silica particles can apparently form the  $\rightarrow\text{Si-O-C(=O)-C}\leftarrow$  type bonds. Moreover, the reaction between silica and silanol -OH groups formed by the hydrolysis of ester positions in the silane compound and the crosslinking effect of the silane compound based on the interaction of organic groups present in the silane compound and the organic polymer can also be suggested as possible reaction paths.

Cohesion and gelling occurring when an organic polymer is mixed with silica within a range of hydrogen ion concentration in which colloidal silica is most unstable, that is, a PH range of 6-8, and absence of cohesion and gelling in a system prepared by heating the mixture confirm the formation of bonds between the organic polymer and silica.

The silica composite composition manufactured by the method in accordance with the present invention combines specific features of silica and organic polymers and can be employed for various purposes. In particular, since the silica composite composition can be manufactured as an aqueous dispersion, it can be used as a liquid coating material for coating various surfaces. The resulting coating will combine fire-resistance, hardness and wear resistance of silica with flexibility and excellent adhesive properties of the organic polymer. The specific feature of the invention composition is that it makes it possible to form a fire-resistant coating having excellent transparency and flexibility, especially when compared with the conventional silicate-based, inorganic fire-resistant coating materials which had practically no flexibility and multicomponent fire-resistant paints using organic film-forming components and capable of forming only non-transparent films.

An additional specific feature of the silica composite is that it has high adhesion to metals and protects them from corrosion.

Examples of substrates which can be coated with the composition in accordance with the present invention include the usual metals, for example, steel and cast iron, aluminum, zinc,



galvanized steel, tin-plated steel, steel treated with zinc phosphate, and galvanized steel treated with zinc phosphate. With the metals of the former group, the direct surface treatment effect is produced. When the phosphated sheets of latter groups are coated, the effect is that of sealing the phosphate film. The invention composition can be also used as a sealing agent for anodized aluminum products (alumite products).

The surface treatment composition based on the present invention provides the above-mentioned metal substrates with high corrosion resistance and serves as an excellent priming coating.

The coating film on the metals treated in accordance with the present invention can be prepared according to the object of their utilization. Thus, surface treatment for paint priming usually involves the formation of a film having a dry thickness of 0.5-8  $\mu\text{m}$ . Furthermore, when special prime film is to be obtained, it is preferred that the coating film has a dry thickness of 5-80  $\mu\text{m}$ . The film thickness can be controlled by adjusting the content of solids in the silica composite with water. Usually, the composition in accordance with the present invention has a content of solids within a range from 5 to 40 wt.%. Furthermore, if necessary, the usual corrosion-preventing pigments, such as pigments based on molybdenic or chromic acid, and anticorrosive agents, for example, phenolic carboxylic acids, such as (illegible), and tannic acids, can be added to additionally improve the corrosion resistance.

The composition in accordance with the present invention can be applied by the usual method, that is, by brush coating, spraying, roll coating, or immersion coating. For this reason, it has a wide range of application, from coil painting to coating of moldings and outdoor structures.

Furthermore, when the substrate is made of an electrically conductive material and the dispersion of the silica composite is a basic dispersion, a uniform coating can be obtained on the substrate surface by employing an electrophoretic painting process and using the substrate as an anode; such a coating process is based on the fact that the carboxyl groups in the composite are charged negatively.

In order to dry and cure the coated film, it is naturally dried or thermally cured for 5 s to 15 min at a temperature within a range from normal temperature to 250°C.

The mechanism of an excellent corrosion-preventing effect produced by the silica composite in accordance with the present invention on metals has not been completely understood. Metals and zinc phosphate films are typically considered to have polar surfaces consisting of oxygen and hydroxyl groups. By contrast, the silica composite contains reactive silanol groups derived from colloidal silica, silanol groups formed by the hydrolysis of the silane compound, and amine compounds having an anticorrosive effect. Therefore, these reactive groups are selectively oriented on the metal surface and form strong bonds with the metal. As a result, a layer containing silica from the silica composite as the main component is formed on the metal surface and an adhesive film containing the organic polymer resin as the main component is formed on the silica surface layer.

Aminoplasts, epoxy resins, isocyanates, and cationic compounds, e.g., of titanium, zirconium, and molybdenum can be introduced as crosslinking agents in the silica composite in accordance with the present invention as crosslinking agents. Films obtained by curing with such agents demonstrate excellent alkali resistance. Furthermore, physical properties of the coated film can be adjusted as required by mixing the composite with the usual water-soluble or water-dispersible resin which has mutual solubility therewith. Moreover, water-dispersible (illegible) such as cobalt, manganese, lead, and the like can be also added as curing enhancers.

The film formed by the silica composite in accordance with the present invention is perfectly transparent and has a high hardness. In addition, it has higher fire resistance than the organic films. Moreover, it also has excellent adhesion not only to metals, but also to any material with a polar surface, for example, glass, ceramics, concrete, asbestos, wood, products, and the like. It may be also used as a coating material for priming in painting, for decorative coatings, and for fire-resistant coatings.

The surface film formed by the composition in accordance with the present invention can be further coated with the usual organic solvent-based or aqueous paints. The composition in accordance with the present invention does not hinder such top coating processes.

The embodiments of the present invention and comparative examples will be described below. These examples are employed to provide better explanation of the present invention and place no limitation thereon. Parts and percents stand for wt. parts and wt. %.

#### (Example of Preparation of an Acrylic Polymer)

A total of 180 parts of isopropyl alcohol was placed in a four-neck flask having a capacity of 1 L and equipped with a thermometer, a stirrer, a condenser, and a funnel. The atmosphere inside the flask was then replaced with nitrogen, and the temperature inside the flask was adjusted for about 85°C. Then, a monomer mixture consisting of 140 parts of ethyl acrylate, 68 parts of methyl methacrylate, 15 parts of styrene, 15 parts of N-n-butoxymethylacrylamide, 88 parts of 2-hydroxyethyl acrylate, and 24 parts of acrylic acid was dropwise added to the flask together with a catalyst consisting of 6 parts of 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile). Upon the completion of dropwise addition, the reaction was continued for 5 h at the same temperature to produce a colorless, transparent resin solution having a polymerization ratio of about 100%, a content of solids of about 68%, and an acid value of about 67. A total of 108 parts of dimethylaminoethanol was mixed with 500 parts of the resin solution, followed by the addition of water and thorough stirring. As a result, an acrylic copolymer-based water-dispersed resin (PH about 10) was obtained.

#### Silica Composite Synthesis. Example 1

A total of 50 g of the acrylic copolymer-based water-dispersed resin synthesized by the above-described manufacturing method (Manufacturing Example 1, aqueous dispersion with a content of solids of 20%) was placed in a three-neck flask having a capacity of 1 L. Then, 450 g of Snowtex-N (aqueous colloidal silica dispersion with a particle size of 10-20  $\mu\text{m}$ ,  $\text{SiO}_2$  content 20%, PH 9-10, manufactured by Nissan Kagaku Kogyo K. K.) was dropwise added within about 10 min under intensive stirring at room temperature (23-25°C). Upon the completion of dropwise addition, a total of 8.0 (illegible) g of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (manufactured by Shin-Etsu Kagaku Kogyo K. K., trade name KBM-508) was dropwise added under stirring. The reaction mixture was then heated to 85°C, and the reaction was then conducted for 2 h at this temperature. The reaction produced a milk-white viscous water-dispersible silica composite composition (viscosity of 120 cp at a temperature of 20°C).

#### Silica Composite Synthesis. Example 2

A total of 44 parts of an alkyd resin modified with a middle oil (trade name of the resin is Arolon 876 (illegible), manufactured by Nisshoku Aro Kagaku K. K., aqueous dispersion with a content of solids of 50%) was placed in a three-neck flask having a capacity of 1 L. Then, 350 parts (illegible) of water and 4 parts of dimethylaminoethanol were added under intensive stirring at room temperature (10-30°C). A total of 390 parts of amine-stabilized colloidal silica (trade name Snowtex-N, particle size 10-20  $\mu\text{m}$ ,  $\text{SiO}_2$  content 20%, PH 9-10, manufactured by Nissan Kagaku Kogyo K. K.) was dropwise added within about 10 min. Upon the completion of dropwise addition, a total of 6 (illegible) parts of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (manufactured by Shin-Etsu Kagaku Kogyo K. K., trade name KBM-508) was dropwise added under stirring. The reaction mixture was then heated to 85°C, and the reaction was then conducted for 2 h at this temperature. The reaction produced a milk-white viscous water-dispersible silica composite composition (viscosity of 80 cp at a temperature of 20°C).

#### Silica Composite Synthesis. Example 3

The alkyd resin employed in the Synthesis Example 2 was replaced with 21 parts of oil-free alkyd resin (the usual polyester resin, trade name Arolon 465, manufactured by Nisshoku Aro Kagaku K. K., content of solids of 70%). Then, 425 parts of acidic colloidal silica (trade name Snowtex-O, particle size 10-20  $\mu\text{m}$ ,  $\text{SiO}_2$  content 20%, PH 3-4, manufactured by Nissan Kagaku Kogyo K. K.) was dropwise added within about 10 min under stirring. Upon the completion of dropwise addition, a total of 10 parts of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (manufactured by Shin-Etsu Kagaku Kogyo K. K., trade name KBM-508) was dropwise added under stirring. The reaction mixture was then heated to 85°C, and the reaction was then conducted for 2 h at this temperature. The reaction produced a milk-white viscous water-dispersible silica composite composition (viscosity of 160 cp at a temperature of 20°C).

#### Silica Composite Synthesis. Example 4

A total of 8 parts of a water-soluble epoxyester resin modified with a linseed oil and (illegible) oil (trade name of the resin is Residole VWE87L, manufactured by Hoechst Japan Co., Ltd., the resin has a content of solids of 68%) was placed in a three-neck flask having a capacity of 1 L. Then, 350 (illegible) parts of water and 10 parts of dimethylaminoethanol were added under intensive stirring at room temperature (10-30°C). A total of 475 parts of amine-stabilized colloidal silica (trade name Snowtex-N, particle size of 10-20  $\mu\text{m}$ ,  $\text{SiO}_2$  content 20%, PH 9-10, manufactured by Nissan Kagaku Kogyo K. K.) was dropwise added within about 10 min. Upon the completion of dropwise addition, a total of 8 parts of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (manufactured by Shin-Etsu Kagaku Kogyo K. K., trade name KBM-508) was dropwise added under stirring. The reaction mixture was then heated to 85°C, and the reaction was then conducted for 2 h at this temperature. The reaction produced a milk-white viscous water-dispersible silica composite composition (viscosity of 50 cp at a temperature of 20°C).

#### Embodiment 1

A dip galvanized steel sheet (plated on one side at a ratio of 100 g of zinc per 1 m<sup>2</sup>) which was cathodically degreased (5% aqueous solution of sodium carbonate, temperature 75°C, current density in electrolysis 8 A/cm<sup>2</sup>, current is passed for 10 s) was coated with the composite coating material prepared in the above described Examples 1 – 4 of the synthesis of silica composites. The coating was conducted so as to obtain a dry film thickness of 2 µm. The coating was baked for 30 (illegible) s with hot air at a temperature of 100°C. The coated sheet was subjected to a salted water spray test. No white rust was observed even after 24 h.

#### Embodiment 2

The sheet that was surface treated with the composites, which was prepared in Embodiment 1, was coated with an aminoalkyd paint (trade name Amilac, manufactured by Kansai Paint Co., Ltd.) and heated for 15 min at a temperature of 150°C to obtain a coating layer with a total thickness of 15 µm. The corrosion resistance of the sheet was tested by a salted water spray test. No white rust was observed even after 192 h. The corrosion resistance was superior to that obtained with the currently employed treatment with zinc phosphate.

#### Comparative Examples 1 – 6

In comparative examples, a non-coated galvanized steel sheet (Comparative Example 1), a galvanized steel sheet treated with zinc phosphate (trade name Pentyte B, manufactured by Nisshin Seitetsu K. K.) (Comparative Example 2), a galvanized steel sheet coated with a water-soluble epoxyester resin (trade name of the resin is Residole VWE87L, manufactured by Hoechst Japan Co., Ltd., content of solids of 68%) for a dry film thickness of 2 µm (Comparative Example 3) and coated steel sheets prepared by coating the sheets of Comparative Examples 1 – 3 with an aminoalkyd paint (trade name Amilac) for a total coating film thickness of 15 µm (Comparative Example 1 → Comparative Example 4, Comparative Example 2 → Comparative Example 5, Comparative Example 3 → Comparative Example 6) were subjected to a salted water spray test to study their corrosion resistance. In sheets of Comparative Examples 1-3, a white rust was observed over the whole treated surface in 12 h, and in steels of Comparative Examples 4 – 6, the coating film peeled off within 98 h and a white rust was observed.

#### Embodiment 3

A cold-rolled steel sheet (JIS G-3141, thickness 0.5 mm) degreased with an alkali solution (Parco Cleaner N365, manufactured by Nippon Parkerizing Co.) was coated with the composite coating material prepared in the above described Examples 1 – 4 of the synthesis of silica composites. The coating was conducted so as to obtain a dry film thickness of 15 µm. The coating was baked for 2 min with hot air at a temperature of 150°C. The coated sheet was subjected to a salted water spray test. No abnormalities were observed even after 48 h.

#### Comparative Example 7

A coated sheet was prepared in the same manner as in Embodiment 3, except that the coating material was replaced with that used in Comparative Example 3. The coated sheet was subjected to a salted water spray test. Red rust was observed over the whole surface in 24 h.

#### Embodiment 4

An aminoalkyd paint described in Embodiment 2 was coated on a sheet of Embodiment 3 that was coated for a dry film thickness of 2  $\mu\text{m}$  and then baked for 30 s at a temperature of 100°C. The paint was heated for 15 min at a temperature of 150°C to obtain a coated sheet with a total coating film thickness of 17  $\mu\text{m}$ .

The corrosion resistance of the coated sheet was studied by a salted water spray test. No abnormalities were observed even after 48 h.

#### Comparative Examples 8 – 9

In Comparative Example 8, a coated sheet was prepared in the same manner as in Embodiment 4, except that the epoxyester resin used in Comparative Example 3 was used instead of the composite coating material used in Embodiment 4. In Comparative Example 9, a sheet was prepared by coating the aminoalkyd paint on a steel sheet subjected only to degreasing. The coated sheets were subjected to a salted water spray test. Red rust was observed over the whole surface in 24 h.

#### Embodiment 5

Commercial steel sheets surface treated with zinc phosphate (trade name Hondelyte +144, Hondelyte +8114, and Hondelyte +87, manufactured by Nippon Parkerizing Co., Ltd.) were coated with the composite coating materials prepared in the above described Examples 1 – 4 of the synthesis of silica composites. The coating was conducted so as to obtain a dry film thickness of 1  $\mu\text{m}$ . The coating was baked for 30 (illegible) s with hot air at a temperature of 100°C. The coated sheets were subjected to a salted water spray test for 2 h. Absolutely no abnormalities were observed. The observed performance matched that of the conventional steel sheets treated with zinc phosphate after chromating.

#### Comparative Examples 10 – 12

A coated sheet prepared by coating a degreased steel sheet with a coating material of Comparative Example 3 for a coating film thickness of 1  $\mu\text{m}$  (Comparative Example 10), a commercial steel sheet treated with zinc phosphate, Hondelyte +8114 (Comparative Example 11), and a surface-treated sheet prepared by sealing the treated steel sheet of Comparative Example 11 with chromic acid (Comparative Example 12) were subjected to a salt water spray test. A red rust was observed on the sheets of Comparative Example 10 and Comparative Example 11 even within 30 min. No abnormalities were observed on the sheet of Comparative Example 12 after 2 h.

#### Embodiment 6

A coated sheet was prepared in the same manner as in Embodiment 3, except that an aluminum sheet (JIS (illegible)) was used as a substrate. The corrosion resistance of the coated sheet was tested by a CASS test. Excellent corrosion resistance with a rating number of 8 to 9 was observed.

#### Embodiment 7

A coated sheet was prepared in the same manner as in Embodiment 6, except that an aluminum sheet (JIS (illegible)) was used as a substrate. The corrosion resistance of the coated sheet was tested by a CASS test. Excellent corrosion resistance with a rating number of 8 to 9 was observed.

#### Comparative Example 13 – 16

An aluminum sheet (JIS (illegible)) (Comparative Example 13), an aluminum alloy sheet (JIS (illegible)) (Comparative Example 14), the aluminum sheet coated with a 15- $\mu$ m-thick film of the epoxyester resin employed in Comparative Example 3 (Comparative Example 15), and the aluminum alloy sheet coated with a 15- $\mu$ m-thick film of the epoxyester resin employed in Comparative Example 3 (Comparative Example 7 (sic)), were subjected to a CASS corrosion test. The rating number obtained was 1 – 5.

#### Embodiment 8

An aluminum sheet (JIS (illegible)) and aluminum alloy sheet (JIS (illegible)) were subjected to anodization by the usual sulfuric acid electrolysis method and then coated with the silica composite coating material described in Embodiment 1 for a dry film thickness of 1  $\mu$ m, followed by heating for 30 min at a temperature of 100°C. The sheets were then subjected to a CASS test. The corrosion resistance obtained was superior to that of the anodized sheet that was not subjected to sealing treatment (Comparative Example 17).

Assignee: Kansai Paint Co.

## 公開特許公報

昭54—1335

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和54年(1979)1月8日

C 09 D 1/00

24(3) B 1

2102—4J

C 04 B 19/02

12 A 5

6859—4I

C 09 D 5/08

24(3) C 1

2102—4J

発明の数 1

審査請求 未請求

22(3) C 3

(全 8 頁)

## ⑧金属表面処理組成物

平塚市東八幡4丁目17番1号

関西ペイント株式会社技術本部

内

①特 願 昭52—67052

②出 願 昭52(1977)6月7日

⑦出 願 人 関西ペイント株式会社

③発 明 者 三代沢良明

尼崎市神崎365番地

## 明 細 書

## 1 発明の名称

金属表面処理組成物

## 2 特許請求の範囲

1. (H)水分散性シリカ、(I)水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂および(IJ)またはトリアルコキシ(あるいはアルコキシアルコキシ)シラン化合物からなる無機-有機複合体において、(H)と(I)との配合割合が固形分の重量百分比で0.5:0.5ないし0.5:1.5であり、(I)の添加率が(H)と(I)の混合物の固形分に対して、0.5~1.5重量%であることを特徴とする無機-有機複合体の金属表面処理組成物。

2. 水分散性シリカの粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ で、PHが0.5~4又は4.5~10である特許請求の範囲第1項記載の金属表面処理組成物。

3. 水溶性もしくは水分散性の有機重合体の樹脂が20~200の範囲であるアクリル共重合体樹脂、アミド樹脂、エポキシエステル樹脂よりなる特許請求の範囲第1項記載の金属表面処理組

成物。

## 3 発明の詳細な説明

本発明はシリカ(二酸化けい素または無水けい酸)と有機重合体樹脂を主成分とするシリカ複合体の金属表面処理組成物に関する。さらに詳しくは高硬度、耐摩耗性、耐熱性の透明性被覆を形成し、塗布型で処理性の欠点を必要としない水分散性のシリカ複合体の金属表面処理組成物に関する。

従来、金属の耐食性と耐塩下地性を付与する目的で、クロム酸塩およびリン酸塩処理が一般にみとられている。しかしながら、近時、クロムによる毒性公害が社会問題として取りあげられるにいたり、クロム酸塩を利用する表面処理法は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの飛散、水洗排水処理設備などに多大な設備費用を要すること、さらには、化成処理皮膜からのクロム酸の溶出による公害発生源としての危険性がともなうなどの問題がある。また、リン酸塩処理法では、一般にリン酸亜鉛、リン酸鉄系の皮膜が利用されているが、耐食性を付与する目的で通常クロム酸リンス

によってリン酸塩系皮膜の封孔処理をおこなうためクロム公害を避けることができない。さらに、リン酸塩処理剤に添加される反応促進剤、金属イオンなどの排水処理および金属溶出による多量に発生するスラッジ処理の問題、処理工程の省力化の限界などの問題がある。

本発明者は、上記の欠点を改良し、無公害表面処理方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、水分散性シリカと有機重合体とを特定条件下で反応して得られる無機-有機複合体を金属またはリン酸処理材に塗布して乾燥した皮膜が、従来のクロム酸塩皮膜およびクロム酸塩処理リン酸塩皮膜と同等ないしはそれ以上の耐食性と塗膜下地性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明者の研究によると、上記に記載の金属に対する耐食性は、シリカを必須成分とし、これに分子内にヒドロキシ基を含有する水溶性ないしは水分散性高分子、あるいは有機溶剤系高分子（たとえばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、デンプン、ポリエステル樹脂、

アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル共重合体樹脂など）が反応している組合せの無機-有機複合体であれば、いずれも耐食性を有するが、本発明にて記載したジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物を用いた複合系は、特にその耐食性がすぐれていることが見出された。

すなわち、本発明は(1)水分散性シリカ、(2)水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂および(3)ジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなる無機-有機複合体において、(1)と(2)との配合割合が固形分の重量百分比で5:95ないし95:5であり、(4)の添加率が(1)と(2)の混合物の固形分に対して、0.5~1.5重量部であることを特徴とする無機-有機複合体の金属表面処理組成物に係わるものである。

本発明に用いる無機-有機複合体は、水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性の有機共重合体樹脂およびジまたはトリアルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）シラン化合物からなり、上

記の成分を混合し、10℃以上沸点以下の温度で反応させることによって得られる。

本発明に係るシリカと有機共重合体樹脂との複合体（以下「シリカ複合体」と略称する）に用いられる水分散性シリカは、いわゆるコロイダルシリカであって、粒子径が1~100 $\mu$ m、とくに10~50 $\mu$ mの範囲のものが好ましく、通常水性分散液として供給されているものをそのまま使用することができる。

上記範囲の粒子径のコロイダルシリカは、水性分散液の状態で酸性側、塩基性側のいずれであっても用いることができ、対象とする水溶性もしくは水分散性の有機共重合体樹脂の安定領域に依りて適宜選択することができる。すなわち、酸性側のコロイダルシリカとしては、たとえば商品名スノーテックス-0またはスノーテックス0L（日産化学工業株式会社）で市販されている非安定化シリカ（Ph<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては微量のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加

によって安定化したシリカ（PB8.6~10）があり、商品名スノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスM（以上は日産化学工業株式会社）などをあげることができる。

シリカ複合体を形成させる有機重合体のうちアクリル共重合体は、通常の不飽和エチレン性単量体を用い溶液重合法、エマルジョン重合法または懸濁重合法によって合成される水溶性もしくは水分散性アクリル共重合体であって、該アクリル共重合体を構成する単量体中には必須成分としてヒドロキシ基を有する単量体およびカルボキシ基を有する単量体を、単量体配合の時点でそれぞれ少くとも2%含有することが必要であり、好ましくは、それぞれ5~50%の含有率が過ばれる。これらの官能性単量体は該アクリル共重合体を水溶性ないしは水分散化する目的ばかりでなく、コロイダルシリカおよび前述するシラン化合物との反応基として重要である。かかる反応基を分子内に有する不飽和エチレン性単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ



エチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピル  
アクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリ  
レート、3-ヒドロキシ-1-メチルエチルアクリ  
レート、3-ヒドロキシ-1-メチルエチルメ  
タクリレート、3-ヒドロキシ-3-クロルプロ  
ピルメタクリレート、N-メチロールアクリルア  
ミド、N-メチロールメタクリルアミド、アクリ  
ル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、  
無水マレイン酸等があげられる。

上記の必須単量体に対して、さらに樹脂の硬さ、  
たわみ性、果糖性等を付与する目的で共重合性の  
不飽和エチレン性単量体を適宜配合することがで  
きる。かかる単量体としては、たとえば、エチレ  
ン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、クロ  
ロブレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメ  
チルスチレン、ジビニルトルエン、無酸ビニル、  
プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、塩化ビニ  
ル、塩化ビニリデンなど、メチルアクリレート、  
エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、  
イソブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルア

クリレート、ラウリルアクリレートの如きアクリ  
ル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメ  
タクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソ  
ブチルメタクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルメタ  
クリレート、ラウリルメタクリレート、グリシジ  
ルメタクリレートの如きメタクリル酸エステル、  
アクリルアミド、アクリルニトリル等があげられ  
る。これらの不飽和エチレン性単量体は共重合体  
の必要とする性質に応じて適宜配合し、通常の合  
成方法で重合させることができる。

また同様の目的で用いられるアルキド樹脂は通  
常の合成方法によって得られる一般に公知のもの  
が使用できる。たとえば油溶性アルキド樹脂、ロ  
ジン溶性アルキド樹脂、フェノール樹脂溶性アル  
キド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、アクリル溶  
性アルキド樹脂、エポキシ樹脂溶性アルキド樹脂、  
シリコン樹脂溶性アルキド樹脂、オイルフリーア  
ルキド樹脂（ポリエステル樹脂）である。また、  
エポキシエステル樹脂は、脂肪族類、カルボン酸  
類によって変性した一般に公知のものであって、

樹脂のカルボキシ基とエポキシ樹脂中のグリシ  
ジル基および第二級水酸基とのエステル化反応に  
よって合成することができる。

これらの有機共重合体樹脂を水溶性ないしは水  
分散性にするためには、樹脂の酸価が20~400  
であり、好ましくは60~150の範囲のものが  
選ばれる。酸価が30以下だと水溶性ないし水分  
散化が困難であり、また200を越えると樹脂の  
乾燥性および耐水性が十分でなく実用的ではない。

通常の方法により合成した有機共重合体樹脂を  
コロイダルシリカと複合化させるためには、水溶  
化ないしは水分散化することが必要であり、かか  
る目的に適合する添加剤としてはアミン化合物が  
好適で、たとえば、モノエチルアミン、ジエ  
チルアミンなどの脂肪族アミン類、ジエタノール  
アミン、トリエタノールアミンなどのアルカノ  
ールアミン類、ピリジン、ヒベリジンなどの環状ア  
ミン類などがあげられる。

本発明の組成物の第三成分としてのジまたはトリ  
アルコキシ（あるいはアルコキシアルコキシ）

シラン化合物（以下、「シラン化合物」と略称す  
る）は、上述したシリカと有機共重合体樹脂との  
複合化に対する触媒として機能するとともに両者  
の架橋剤および金属架橋と複合皮膜との架橋剤と  
して重要な役割を果たす。かかる作用効果を發揮さ  
せるため、シラン化合物はコロイダルシリカの水  
性分散液が酸性であるか塩基性であるかに応じて、  
下記に例示したものの中から適宜選択される。  
かかるシラン化合物としては、たとえば、ジビニ  
ルジメトキシシラン、ジビニルジ- $\gamma$ -メトキシ  
エトキシシラン、ジ（ $\gamma$ -グリシドプロピル）ジ  
メトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ  
ニルトリス- $\gamma$ -メトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -  
グリシドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタ  
クリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -  
（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメト  
キシシラン、 $\gamma$ - $\gamma$ -アミノエチル- $\gamma$ -プロピ  
ルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ - $\gamma$ -アミノエチ  
ル- $\gamma$ -プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミ  
ノプロピルトリエトキシシランなどをあげること

ができる。

本発明の組成物における水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性の有機重合体の配合割合は、固形分の重量百分比で5:95ないしは、95:5、塗装液を加工する場合に30:70ないしは30:90の範囲が好ましく、塗装液が後加工されない場合には50:50ないし95:5の範囲が好ましい。

第三成分であるシラン化合物の使用割合は、水分散性シリカと水溶性もしくは水分散性の有機重合体樹脂の両成分の固形分重量合計に対して通常0.5~1.5%、好ましくは1~10%であって、0.5%未満では添加による反応促進効果および架橋効果が明瞭でなく、また1.5%をこえて添加しても、これらの効果をさらにいちじるしくすることを期待できない。

本発明に係るシリカ複合体組成物を製造するには、まず、シリカと有機重合体樹脂両者の水性分散液もしくは水溶液を混合分散したのち、十分に攪拌しながらシラン化合物を混合する。

加熱した場合に、粘度の上昇が認められず、さらには透明性被膜が得られない。一方、本発明のごとくシラン化合物を混合した系においては、加熱時間とともに系の粘度に上昇が認められるところから、おそらく、シラン化合物の触媒的作用によって、シリカ粒子表面に存在するシラノール性-OH基と有機重合体樹脂のアルコール性-OH基との間に脱水縮合反応が起り、 $\text{Si-O-C}$ の形の共有結合を生成するであろうと推測され、また、有機重合体樹脂のカルボキシル基とシリカ粒子表面のシラノール性-OH基との反応により $\text{Si-O-C-O-C}$ 結合を形成する可能性も考えら

れる。さらに、シラン化合物自体のエステル部位の加水分解によって生成したシラノール性-OH基とシリカとの反応、およびシラン化合物中の有機基と有機重合体との相互作用によるシラン化合物の架橋剤的役割による反応系も当然予測することができる。

シリカと有機重合体との間の結合の生成を示す

通常これらの成分の割合は、混合液中における全固形分が10~40%を占めるように調整し、反応の進行を容易にする。かかる方法にしたがって調整した混合液は常温下、好ましくは100℃以上で熟成することによってシリカ複合体とすることができるが、強じんな被膜を得るためには上記の混合液を80℃以上、沸点（通常103~110℃程度）以下の温度で連続的に加熱することが望ましく、具体的には50~90℃で加熱することによって8成分間の結合が充分にみこなわれる。加熱を継続するにしたがって混合液の粘度は徐々に上昇するが、速にはほぼ一定となり変化が認められなくなるから、その時期をもって終点とし加熱を停止すればよい。通常は終点に至るまで10.5~1時間が必要とする。

シリカと有機重合体樹脂とを水分散状態で加熱した場合の化学的相互作用については、これを充分に明らかにするに至っていないが、シリカの水性分散液と有機重合体樹脂の水性分散液もしくは水溶液とをそれぞれ単独または両者の混合系で

事実として、コロイダルシリカのもっとも不安定な水素イオン濃度の範囲すなわちpH8~9において有機重合体をシリカと単に混合すると凝集・ゲル化するが、これらの混合物を加熱処理せしめた後の系は、加熱前とは異なって凝集・ゲル化しないことが挙げられる。

本発明の方法により製造されるシリカ複合体組成物は、シリカおよび有機重合体の両者の特長を兼ね具えたものであって、種々の目的に利用することができる。とくに、このシリカ複合体組成物が水性分散液として製造されるところから、そのまま液状の被覆用材料として種々の物体表面を被覆する目的で用いると、シリカの不燃性、硬さ、耐摩耗性および有機重合体のたわみ性、柔軟性との密着性などのすぐれた特長を併せ有する被膜を形成させることが可能である。とくに、従来のケイ酸塩類を素材とする無機質不燃塗料がほとんどたわみ性を有しないものであったこと、および有機質の被膜形成要素を用いた有機塗料が、多量の分散成分を含有していて不透明被膜を形成せしめ得

るにすぎなかったことと比較すると、すぐれた透明性とたわみ性とを有する難燃性被膜を形成せしめ得るところに特徴がある。

さらに該シリカ複合体組成物の特徴は金属に対する耐食性、付着性が優れていることである。

本発明に使用される被塗物体としては、通常の金属、たとえば、鉄鋼、アルミニウム、亜鉛、亜鉛メッキ鋼材、スズメッキ鋼材など、および、通常のリン酸亜鉛処理材、リン酸亜鉛処理亜鉛鋼材などをあげることができる。前者の金属類は直感的表面処理効果として、後者のリン酸塩処理被膜はリン酸塩皮膜の封孔処理効果としての使用が主体である。また陽極酸化アルミニウム材（通称アルマイト）の封孔処理剤としても有効である。

これらの金属被塗物は本発明にもとづく処理液によって著しい耐食性が付与されるとともに塗装下地性もすぐれている。

本発明の処理金属は使用目的に応じて、適宜、処理皮膜を調整することができる。すなわち、塗装下地用表面処理としては、通常、乾燥膜厚とし

て0.5～8ミクロン程度に調整する。また、ブライマー兼用表面処理としては、通常、乾燥膜厚として5～80ミクロンとすることが好ましい。これらの膜厚調整は本発明におけるシリカ複合体を水にて固形分を調整することによって可能である。通常、固形分5～60重量%の範囲内で使用する。また、必要に応じて、通常の防錆用原料、たとえばモリブデン酸系原料、クロム酸系原料、防錆剤たとえばタンニン酸、没食子酸などのフェノール性カルボン酸を添加して相乗効果的に防食性を付与することも可能である。

本発明における処理方法は、通常のハケ塗り、スプレー塗り、ロール塗り、浸せき塗りなどの方法が利用できるため、コイル塗装から形状物、屋外構造物など広範囲の用途に応用できる。

また、被塗物体が導電性であり、該シリカ複合体の分散液が塩基性である場合には、複合体中のカルボキシ基が負に帯電していることを利用し、電着塗装方法を適用して、被塗物体を陽極にして通電することにより被塗物体表面に複合体被膜を

均一に塗着させることができる。塗着後の被膜を乾燥・硬化させるには、有機複合体を構成する単量体の種別と性質に応じて、たとえば常温～250℃の温度で1秒～10分程度自然乾燥をいし加熱硬化すればよい。

本発明におけるシリカ複合体の金属に対するすぐれた防食作用については、これを充分に明らかにするに至っていないが、一般に金属、およびリン酸亜鉛皮膜は活性表面で酸素、水酸基などから構成されていると考えられる。一方、シリカ複合体は、コロイダルシリカに由来する反応性のシラノール基およびシラン化合物の加水分解により生成するシラノール基、さらには、防食性を有するアミン化合物が存在する。したがって、これらの反応グループが、金属表面に選択的に配向して、金属との間に強固な結合を生成し、金属表面層にシリカ複合体中のシリカを主成分とした層が形成しさらにその表面に有機複合体樹脂を主成分とする緻密な皮膜が形成した複層皮膜が形成するものと考えられる。

本発明によるシリカ複合体は架橋剤として、アミノプラスト樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート、およびチタン、ジルコニウム、モリブデンなどのカチオン化合物を添加することができる。これらの硬化皮膜は耐アルカリ性にすぐれた性質を示す。また、通常の水溶性あるいは水分散性樹脂で該複合体と相溶する樹脂を混合し、塗膜の性質を必要に応じて調整することもできる。更に、硬化促進剤としてコバルト、マンガン、鉛などの水分散性のドライヤーを併用することもできる。

本発明によるシリカ複合体は形成皮膜が完全透明性で高硬度であり、かつ、有機皮膜に比べて耐燃性の特徴を有しており、また金属のみならず、一般に素材表面が活性面であるような材料、たとえばガラス、セラミック、コンクリート、アスベスト、木材などに対してもすぐれた密着性を示し、塗装下地処理用、美粧用あるいは難燃被覆用塗料としても応用可能である。

本発明の組成物によって形成した表面処理皮膜は、通常の有機樹脂系および水系塗料のいずれも

露布することができ、これらの上塗樹脂に対して何ら支障をきたすことはない。

以下に実施例、比較例を示す。これらの例は本発明をより詳細に説明するためのものであって、本発明になら制限を加えるものではない。部および量は重量部および重量多を示す。

#### (アクリル共重合体の製造例)

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1ℓの四ツロフラスコにイソプロピルアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を約85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン18部、メーローブトキシメチルアクリルアミド18部、メーヒドロキシエチルアクリレート88部、アクリル酸24部よりなる単量体混合物を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)8部よりなる触媒とともに約8時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに8時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約68%、酸価約67の無色透明な樹脂溶液が得られる。こ

の樹脂溶液300部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後充分に攪拌することによってpH約10のアクリル共重合系水分散樹脂を得る。

#### シリカ複合体の合成例1

1ℓ三ツロフラスコ中に前記の製造方法によって合成したアクリル共重合系水分散樹脂(製造例1、固形分30%の水分散液)80gを仕込み、室温下(25~35℃)で十分に攪拌しながら「スノーチャクスム」(日産化学工業製、粒子径10~30μmの水溶性コロイダルシリカ分散液、S10、含有量30%、pH9~10)62gを約10分を要して滴下した。滴下終了後、ノーマタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製、商品名「KBMS08」)8.0gを攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて8時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちような(20℃での粘度130センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例2

1ℓ三ツロフラスコ中に水溶性の中油変性アルキド樹脂(商品名、アロン898、日産アロー化学工業製、固形分30%の水分散液)46部を仕込み、室温(10~30℃)で十分に攪拌しながら、水350部とジメチルアミノエタノール4部を加えた。ついでアミン安定化コロイダルシリカ(商品名、スノーチャクスム、日産化学工業製、粒子径10~30μm、S10、含有量30%、pH9~10)890部を約10分を要して滴下した。滴下終了後、ノーマタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBMS08、信越化学工業製)8部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて8時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちような(20℃での粘度80センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例3

合成例2においてアルキド樹脂をオイルフリーアルキド樹脂(過疎ポリエステル樹脂、商品名、

アロン668、日産アロー化学工業製)、固形分10%)21部にかえ、攪拌下で水300部を加えたのち、酸性コロイダルシリカ(商品名、スノーチャクスム0、日産化学工業製、粒子径10~30μm、S10、含有量30%、pH3~4)625部を攪拌下で約10分を要して注意深く滴下し、滴下終了後、ノーマタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、KBMS08、信越化学工業製)10部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて8時間保持して反応せしめ、乳白色で粘ちような(20℃での粘度160センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### シリカ複合体の合成例4

1ℓ三ツロフラスコ中に水溶性のアミン変性中油変性エポキシエステル樹脂(商品名、レジドールV\*とB7L、ヘキストジャパン製、固形分、68%)4部を仕込み、室温(10~30℃)で十分に攪拌しながら、水350部とジメチルアミノエタノール10部を加えた。ついでアミン安

定化コロイダルシリカ(商品名、スノーテックス-Ⅱ、日産化学工業株式会社、粒子径10~30 $\mu$ m、B20、含有量88%、pH9~10)49.8部を約10分を要して滴下した。滴下終了後、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(商品名、EPM508、信越化学工業株式会社)8部を滴下で滴下混合し、ついで88℃に加熱して、同温度にて3時間保持して反応せしめ、乳白色で粘りやうな(80℃で粘度80センチポイズ)水分散性のシリカ複合体組成物を得た。

#### 実施例1

陰極電解脱脂(8%炭酸ナトリウム水溶液、18℃、電解電流密度8A/㎡、通電10秒間)した溶融亜鉛メッキ鋼板(亜鉛メッキ量片面100g/㎡)に、前記のシリカ複合体の合成例1~4によって合成した複合塗料を乾燥膜厚で2ミクロンになるように塗布し、100℃の熱風で30秒間焼付した。この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ、36時間経過しても白サビの発生が認められなかった。

時間で処理面の全面に白サビが発生し、比較例4~8では96時間以内で塗膜がハク離し、白サビの発生が認められた。

#### 実施例2

アルカリ脱脂(パコクリーナーM885日本パーカライズン社製)した冷間圧延鋼板(OIS, 0-8141, 0.8mm厚)に、前記のシリカ複合体の合成例1~4によって合成した複合塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布し、150℃の熱風で2分間焼付した。この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ、66時間経過しても全く異常がなかった。

#### 比較例1

実施例2において、塗料を比較例2にて用いたものに替えたほかは同じ要領にて塗板を作成し、この塗板の塩水噴霧試験をおこなったところ36時間で全面赤サビの発生が認められた。

#### 実施例3

実施例2において、乾燥膜厚を2ミクロンになるように塗布し、100℃の熱風で30秒間加熱

#### 実施例3

実施例1によって作成した複合体表面処理板にアミノアルキド塗料(商品名アミラック、関西ペイント株式会社)を塗布し、150℃で15分間加熱して、全膜厚1.5ミクロンの塗板を作成した。この塗板の塩水噴霧試験による耐食性は、192時間経過しても白サビの発生がなく、現用のリン酸亜鉛処理よりも優れた耐食性を示した。

#### 比較例1~8

比較例として未塗装亜鉛鋼板(比較例1)、リン酸亜鉛処理亜鉛鋼板(商品名ペンタイトB、日新製鋼株式会社)(比較例2)水性性、エポキシエスチル樹脂(商品名、レジドールVWE81L、ヘキストジャパン株式会社、固形分88%)を乾燥膜厚で2ミクロン塗布した亜鉛鋼板(比較例3)および比較例1~8にアミノアルキド塗料(商品名、アミラック)を全膜厚で1.5ミクロン塗布した塗板(比較例1→比較例4、比較例5→比較例8、比較例6→比較例9)について、塩水噴霧試験による耐食性を検討した結果比較例1~8では18

した塗板に、実施例2に記載した、アミノアルキド塗料を塗布し、150℃で15分間加熱して、全膜厚1.7ミクロンの塗板を作成した。

この塗板の耐食性について検討した結果、塩水噴霧試験で66時間経過しても全く異常は認められなかった。

#### 比較例9~10

比較例9として、実施例4による複合塗料の替りに比較例2で用いたエポキシエスチル樹脂とした他は実施例4と同じ要領で作成した塗板、および比較例9として、脱脂のみによる鋼板にアミノアルキド塗料を塗布した塗板について、塩水噴霧試験をおこなったところ36時間以内で全面に赤サビの発生が認められた。

#### 実施例4

市販のリン酸亜鉛処理鋼板(商品名、ホンデライト4144、ボンテライト48114、ホンデライト487、日本パーカライズン社製)にシリカ複合体の合成例1~4によって合成した複合塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布

し、100℃の熱風で30秒間加熱した塗板について、塩水噴霧試験を3時間おこなったところ、全く異常がなく、既存のクロム酸被処理リン酸亜鉛処理板に匹敵する性能が得られた。

#### 比較例10～13

脱脂鋼板に比較例8の塗料を1ミクロン厚に塗布した塗板(比較例10)、市販のリン酸亜鉛処理鋼板ボンダライト48114、(比較例11)、比較例11の処理鋼板を常法によりクロム酸封孔処理した処理板(比較例12)について、塩水噴霧試験をおこなったところ、比較例10、比較例11では30分ですでに赤サビの発生が認められたが、比較例12は3時間以内では全く異常がなかった。

#### 実施例9

実施例8において被塗金属をアルミニウム板(JIS-A, P<sub>1</sub>)に置き換えた他は、同じ要領にて塗板を作成し、キヤス試験法により耐食性を試験したところ、レイティングナンバー8～9でありすぐれた耐食性が得られた。

#### 実施例1

実施例8において被塗金属をアルミニウム合金板(JIS-A, P<sub>1</sub>)として塗板を作成し、キヤス試験法により耐食性を試験したところ、レイティングナンバー8～9でありすぐれた耐食性が得られた。

#### 比較例14～16

アルミニウム板(JIS-A, P<sub>1</sub>)そのまゝ、(比較例13)、アルミニウム合金板(JIS-A, P<sub>1</sub>)そのまゝ(比較例14)、比較例8で用いたエボキシエポキシ樹脂を15ミクロン塗布したアルミニウム板(比較例15)同じく、アルミニウム合金板(比較例16)のキヤス試験の結果、レイティングナンバー1～3であった。

#### 実施例8

アルミニウム板(JIS-A, P<sub>1</sub>)およびアルミニウム合金板(JIS-A, P<sub>1</sub>)を通常の機械電解法により膜厚3ミクロンの陽極酸化処理板を作り、実施例1に記載のシリカ複合塗料を、乾燥膜厚で1ミクロンになるように塗布し、100℃

で30秒間加熱処理した塗板についてキヤス試験をおこなったところ未封孔陽極処理板(比較例17)に比べてすぐれた耐食性を示した。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**